

**KINETIK
DER WASSERSTOFFINDUZIERTEN
SPANNUNGSRISSKORROSION
EINES HOCHFESTEN STAHL**

von
Bernhard Stellwag
aus Nürnberg

Erlangen 1980

1980 M 3 54

KINETIK DER WASSERSTOFFINDUZIERTEN SPANNUNGSRISSKORROSION EINES HOCHFESTEN STAHL

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor - Ingenieur

vorgelegt von
Bernhard Stellwag
aus Nürnberg

Erlangen 1980



Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung:	10.06.1980
Tag der Promotion:	25.07.1980
Dekan:	Prof. Dr. H. Niemann
Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Kaesche
	Prof. Dr. B. Ilschner

Meinen Eltern gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546212_0052

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die wasserstoffinduzierte Spannungsrißkorrosion (SprK) des hochfesten Stahles 90 Mn V 8 wird mit bruchmechanisch orientierten Meßmethoden untersucht. Eine Analyse des Bruchvorgangs zeigt, daß der SprK-Riß sich intermittierend längs der vor dem Härten vorhandenen Austenitkorngrenzen ausbreitet. Die Festigkeit des Stahles beeinflußt das Rißwachstumsverhalten außerordentlich stark: Während der Riß bei Belastung in 0,5 N NaCl-Lösung im Stahl der Härte 50 HRC zeitlich verzögert und langsam zu wachsen beginnt, setzt das Rißwachstum im Stahl der Festigkeit 60 HRC und 64 HRC spontan und mit hoher Geschwindigkeit ein. Das Rißwachstum in Proben, die elektrolytisch mit Wasserstoff beladen und anschließend an Luft belastet werden, belegt die Bedeutung von aufgenommenem Wasserstoff für den SprK-Bruch.

Die durchgeführten Untersuchungen zum Einfluß des Elektrodenpotentials und der Elektrolytzusammensetzung auf den Bruchvorgang lassen darauf schließen, daß die im engen Spalt des wachsenden Risses ablaufenden elektrochemischen Vorgänge nur schwer von außen beeinflussbar sind. Durch destilliertes Wasser hervorgerufenen Rißwachstum zeigt, daß bereits geringfügige Mengen von Wasserstoff genügen, um den Stahl 90 Mn V 8 massiv zu verspröden.

Die Versuchsergebnisse sind mit einer Dekohäsion des Metallgitters erklärbar: Der eingedrungene Wasserstoff reduziert die Bindungskraft zwischen den Metallatomen und ermöglicht im Zusammenspiel mit der starken Verzerrung des Gitters im Rißbereich den spröden Bruch. Erst nach Erreichen einer kritischen Wasserstoffkonzentration, die mit zunehmender Festigkeit des Stahles abnimmt, ist ein Aufreißen des Gitters möglich. Je eher diese Konzentration erreicht ist, umso früher bricht der Stahl, die Kinetik des Bruchvorgangs wird also von der pro Zeiteinheit am Rißkeim eintreffenden Zahl der Wasserstoffatome gesteuert.

Parallelen zum wasserstoffinduzierten spröden Bruch von hochfesten Aluminium- und Titanlegierungen werden aufgezeigt.

KINETIK DER WASSERSTOFFINDUZIERTEN SPANNUNGSRISSKORROSION
EINES HOCHFESTEN STAHL

INHALTSVERZEICHNIS

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

	Seite
1. Einleitung	1
2. Die wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion hochfester Stähle	2
2.1 Wesentliche Einflußgrößen des Bruchvorgangs	2
2.1.1 Elektrochemische Gesichtspunkte	2
2.1.2 Metallphysikalische Gesichtspunkte - Wasserstoff in Eisen und Stahl	7
2.1.3 Bruchmechanische Gesichtspunkte	13
2.2 Theorien	23
2.2.1 Dekohäsionstheorie	24
2.2.2 Drucktheorie	30
2.3 Kinetik des Rißwachstums	36
3. Experimentelles	39
3.1 Versuchswerkstoff und Materialparameter	39
3.2 Bruchmechanische Meßmethodik - Probengeometrie, Prüfstand, Eichuntersuchungen	42
3.3 Analyse der beim Bruchvorgang von den Proben emittierten Schallsignale	56
3.4 Elektrochemische Untersuchungsmethoden	57
4. Ergebnisse	61
4.1 Elektrochemisches Verhalten des Stahles	61
4.2 Analyse des Rißwachstumsprozesses	62
4.3 Einfluß der Materialfestigkeit auf das SpRK- Rißwachstum	64
4.3.1 Stahl der Härte 50 HRC	67
4.3.2 Stahl der Härte 60 HRC	72
4.3.3 Ergänzende Untersuchungen bei anderen Festig- keitswerten	79

4.4	Einfluß elektrochemischer Parameter auf das SpRK-Rißwachstum	85
4.4.1	Elektrodenpotential	85
4.4.2	Elektrolytzusammensetzung	94
4.5	Experimente mit wasserstoffbeladenen Proben	98
5.	Mechanismus und Kinetik des wasserstoffinduzierten Rißwachstums im Stahl 90 Mn V 8	108
5.1	Identifizierung des Bruchmechanismus	108
5.2	Kinetik des Bruchvorgangs	113
5.2.1	Stahl der Festigkeit 50 HRC	114
5.2.2	Stahl höherer Festigkeit	119
5.3	Bereich I und III des $\log v$ - K_I -Diagramms	121
5.4	Konsequenzen für den wasserstoffinduzierten Bruch von Aluminium- und Titanlegierungen	123
6.	Anhang	128
6.1	Berechnung des Rißprofils und des Rißvolumens der DCB-Probe	128
6.2	Untersuchungen zum Ohm'schen Potentialabfall in engen Rissen und Kerben	132
7.	Literaturverzeichnis	136

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole:

EDZ	ebener Dehnungszustand
ESZ	ebener Spannungszustand
SpRK	Spannungsrißkorrosion
a	Rißtiefe
a/h	relative Rißtiefe
a(C)	Rißtiefeneichfunktion (inverse Form der Rißtiefeneichkurve C(a))
a _H	Aktivität des Wasserstoffs im Metallgitter
b	Probendicke
b _n	Probendicke zwischen den seitlichen Rißführungs- kerben (vgl. Abb. 7)
c _H	Konzentration des Wasserstoffs im Metall
c ^O _H	Konzentration des Wasserstoffs im Metall für $\sigma = 0$
C(a)	Rißtiefeneichkurve
d	Aufweitung der belasteten DCB-Probe zwischen den Enden der Probenverlängerungen
D _H	Diffusionskoeffizient des Wasserstoffs im Metall
E	Elastizitätsmodul
E _{Me/Me}	Trennfestigkeit des ungestörten Metallgitters
E _{Me/H}	Schwächung der Trennfestigkeit durch absorbierten Wasserstoff
E _{σ}	Schwächung der Trennfestigkeit durch die wirkende Spannung σ
E _{H,σ}	resultierende Trennfestigkeit im wasserstoffhaltigen, belasteten Metall
f(a/h)	dimensionslose Form der Nachgiebigkeitsfunktion (f(a/h) = EbN(a))

F	Kohäsionskraft zwischen zwei Gitteratomen
F_H	Kohäsionskraft zwischen zwei Gitteratomen in Anwesenheit von Wasserstoff
F_G	geometrische Oberfläche der Rißflanken
G	Schubmodul
$2h$	Probenhöhe (vgl. Abb. 7)
i	Stromdichte
i_K	Korrosionsstromdichte
i_H	Stromdichte der kathodischen Wasserstoffabscheidung
j	Permeationsrate
j_0	Permeationsrate für $\sigma = 0$
j_H	Transportstromdichte des Wasserstoffs im Metall
K_I	Spannungsintensitätsfaktor
K_{Ic}	Bruchzähigkeit
K_{Isc}	Grenzwert der Spannungsintensität, unterhalb derer in einem gegebenen Medium kein, oder nur ein vernachlässigbar geringes Rißwachstum auftritt
$N(a)$	Nachgiebigkeitsfunktion
P	Last
r	Abstand von der Rißspitze in Polarkoordinaten (vgl. Abb. 1)
r_{pl}	Radius der plastischen Zone
R	allgemeine Gaskonstante
t	Zeit
T	Temperatur
v	Rißwachstumsgeschwindigkeit
V^*	partiellles Molvolumen des Wasserstoffs im Metall
V_R	Rißvolumen

w	maximale Rißlänge
x	Abstand vom Angriffspunkt der Last (vgl. Abb. 40)
x_0	Ort zwischen den Angriffspunkten der Last und der Rißspitze (es wird das Volumen im Riß zwischen x und der Rißspitze, die sich bei $x = a$ befindet, bestimmt)
$y(x)$	Auslenkung des belasteten Balkens im Abstand x von den Angriffspunkten der Last (vgl. Abb. 40)
y_0	Auslenkung des Balkens für $x = 0$
Y	Korrekturfunktion der DCB-Probe
z	Abstand der Atome im Metallgitter
z_0	Abstand der Atome im Metallgitter in der Ruhelage
γ	spezifische Oberflächenenergie
γ_H	spezifische Grenzflächenenergie in Wasserstoffgas
δ	Aufweitung der belasteten DCB-Probe zwischen den Angriffspunkten der Last
δ_t	Rißspitzenöffnung
ϵ	Elektrodenpotential
ϵ_A	Elektrodenpotential einer anodisch polarisierten Probe
ϵ_R	Ruhepotential
θ	Winkel zwischen der Rißebe und dem betrachteten Raumpunkt in Polarkoordinaten (vgl. Abb. 1)
μ_H	chemisches Potential des Wasserstoffs im Metall
μ_H^0	chemisches Potential des Wasserstoffs im Metall für $\sigma = 0$
ν	Poisson- oder Querkontraktionszahl
σ	mechanische Spannung
σ_0	Streckgrenze
σ_{th}	theoretische Trennfestigkeit des Metallgitters

Ziel der hier vorgelegten Arbeit war, an einem geeigneten Werkstoff die wasserstoffinduzierte SpRK zu untersuchen, den zugrundeliegenden Schadensmechanismus zu finden und die Kinetik des Rißwachstums zu klären. Stahl- und Eisenwerkstoffe sind bekannt anfällig gegen Wasserstoffversprödung, als Versuchsmaterial wurde deshalb ein hochfester, niedriglegierter Stahl ausgewählt, die Prüfmethodik ist bruchmechanisch orientiert.

2. Die wasserstoffinduzierte Spannungsrißkorrosion hochfester Stähle

2.1 Wesentliche Einflußgrößen des Bruchvorgangs

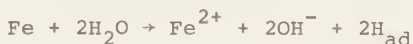
Die Korrosionswasserstoffversprödung wie auch die SpRK wird durch ein außerordentlich kompliziertes Wechselspiel elektrochemischer, metallphysikalischer und (bruch-)mechanischer Faktoren bestimmt. Erschwerend tritt hinzu, daß der Schadensvorgang hochgradig lokalisiert ist, und in außerordentlich kleinen Bereichen um die Rißspitze große Eigenschaftsänderungen auftreten. Dies gilt für den Ligamentbereich genauso wie für die den Riß erfüllende Elektrolytlösung, also für die elektrochemischen Aspekte des Schadensvorgangs und für die werkstoffphysikalischen Vorgänge gleichermaßen. Zur Vereinfachung wird daher versucht, den Einfluß der verschiedenen Faktoren möglichst getrennt voneinander abzuhandeln, um erst anschließend auf die Theorien und die Kinetik der wasserstoffinduzierten SpRK hochfester Stähle einzugehen.

2.1.1 Elektrochemische Gesichtspunkte

Wird bei der kathodischen Teilreaktion der Korrosion des Eisens an der Metalloberfläche Wasserstoff abgeschieden, so kann dieser Wasserstoff nach verschiedenen Teilschritten weiterreagieren:

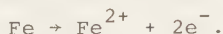
- Er kann zumolekularem H_2 rekombinieren und entweicht dann entweder in Form von Gasblasen, oder löst sich in der Elektrolytlösung.
- Er kann ins Metallgitter übertreten. Diese Möglichkeit ist insbesondere gegeben, wenn die Rekombination des adsorbierten Wasserstoffs H_{ad} zu H_2 durch bestimmte Agenzien in der Lösung (sog. Elektrodengifte) stark gehemmt wird, und der atomare Wasserstoff sich an der Oberfläche aufstaut¹⁾.

Das Wachstum von Rissen im mechanisch belasteten, hochfesten Stahl in so wenig aggressiven Medien wie feuchter Luft oder destilliertem Wasser ^{7) 8)} zeigt, daß bereits geringfügige Mengen Wasserstoff, wie sie z.B. bei der Reaktion



entstehen, genügen, um den Stahl wirksam zu verspröden. Bei der SprK des Stahles in wäßrigen Halogenidlösungen wird jedoch im allgemeinen von einem Säurekorrosionsmechanismus im engen Rißspalt ausgegangen ⁹⁻¹³⁾. In von elektrischen Strömen durchflossenen Löchern, Spalten oder Rissen sind bei der Korrosion generell mit anderen Bedingungen zu rechnen als an offenen, planaren Elektrodenbereichen, da Diffusion und elektrolytische Überführung lokale Konzentrationsverschiebungen der Ionensorten bewirken. Bei Eisen und Stahl in wäßriger Kochsalzlösung sind folgende Teilschritte wichtig:

(1) Die anodische Auflösung des Eisens im Riß gemäß



Läuft diese Reaktion mit hoher Stromdichte ab, so konzentrieren sich die Fe^{2+} -Ionen im Riß, da die gegenüber der Lösung außerhalb des Risses örtlich sehr hohe Metallionenkonzentration in der mäßig bewegten Lösung

allein durch Diffusion und Überführung nicht ausgeglichen werden kann.

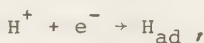
(2) Aus Gründen der Elektroneutralität wandern deshalb Chlorionen in den Riß ein.

(3) Es findet Hydrolyse statt gemäß



Die Hydrolyse säuert die Elektrolytlösung im Riß an.

(4) Durch die Ansäuerung der Lösung im Riß setzt spürbar Säurekorrosion ein nach



Wasserstoff diffundiert ein, und der Werkstoff versprödet lokal im Rißspitzenbereich.

Elektrolytische Überführung und Diffusion bewirken also im Riß eine hohe Konzentration von Fe^{2+} - und Cl^- -Ionen, wobei durch die nachgelagerte Hydrolyse der Metallionen der pH-Wert abgesenkt wird. Der resultierende pH-Wert der Elektrolytlösung im Riß wird durch die Konzentration der Fe^{2+} -Ionen und somit durch die Geschwindigkeit der anodischen Eisenauflösung festgelegt.

Diese Betrachtungen sind im Einklang mit zahlreichen experimentellen Ergebnissen. Die stabilisierende Wirkung der anodischen Eisenauflösung auf den pH-Wert ist durch Messungen der Acidität der Lösung im Rißbereich nachgewiesen. Smith et al. ermitteln bei einem hochfesten Stahl in Kochsazlösung im Riß einen pH-Wert von 3,5 bis 4, unabhängig von der Acidität der Lösung außerhalb des Risses, die zwischen pH 2 und pH 10 variiert wurde ⁹⁾. Mit einer anderen Meßtechnik ermitteln Brown et al. in einer Kochsalzlösung mit

pH 6,5 im Rißspitzenbereich einen pH-Wert von 3,8 ¹⁰⁾. Der Einfluß von Legierungselementen auf die Acidität im Riß ist beim rostenden Stahl gering. Sandoz et al. messen in Kochsalzlösung (pH 6) an der Rißspitze einen pH-Wert von etwa 3,7, und zwar unabhängig vom jeweils zulegierten Element. Legierungselemente waren 5,5% Mn bzw. 5,8% Ni bzw. 11,6% Cr bzw. 1,9% Mo ¹¹⁾. Zusätzlich wurden verschiedene technische Stähle untersucht.

Die vermutete, hohe Konzentration an Fe^{2+} -Ionen konnte ebenfalls bestätigt werden. Ateya und Pickering ermitteln am Boden von tiefen Spalten Fe^{2+} -Ionenkonzentrationen bis zu 5000 ppm gegenüber 2 ppm außerhalb des Spaltes ¹²⁾. Sandoz et al. analysieren den Gesamteisengehalt der Lösung im Riß und ermitteln eine Konzentration von etwa 0,5 mol/l ¹¹⁾.

Wegen der mit der Ansäuerung des Rißelektrolyten einhergehenden lokalen Wasserstoffentwicklung sollte die Lösung im Riß große Mengen H_2 -Gas enthalten. Von Pickering und Frankenthal wurde das aus Lochfraßstellen im Stahl austretende Gas aufgefangen und massenspektrometrisch analysiert ¹⁴⁾. Zum Vergleich wurde Gas analysiert, welches aus einer Lösung extrahiert wurde, die nicht im Korrosionstest benutzt wurde. Das aus Löchern entwichene Gas enthielt 30 mal mehr Wasserstoff als das Vergleichsgas.

Die Annahme einer lokalen Ansäuerung der Lösung im Riß ist nach diesen Meßergebnissen zwingend. Es sei allerdings darauf hingewiesen, daß zum Zustandekommen einer derartigen Ansäuerung als Startreaktion eine mit hoher Stromdichte ablaufende lokale Metallauflösung erforderlich ist (vgl. den Teilschritt (1) der oben aufgeführten Reaktionsfolge).

Konzentrationsverschiebungen mit einhergehender lokaler Ansäuerung sind im übrigen auch bei Titan- und Aluminium-Legierungen bekannt und spielen dort bei der SprK eine wichtige Rolle ^{1) 15) 16)}.

In engen Spalten und Rissen ist aber nicht nur der Konzentrationsausgleich in der Elektrolytlösung gehemmt, sondern auch die Stromleitung aufgrund eines angelegten elektrischen Feldes. Prägt man mit einer elektrochemischen Außenschaltung über eine Gegenelektrode der Versuchselektrode ein Potential auf, so kann sich im Riß durchaus ein anderer Wert einstellen als an der Oberfläche^{12) 13)}. Der Ohm'sche Widerstand der Elektrolytlösung kann besonders bei geringen Rißquerschnitten und großen Rißtiefen beträchtliche Werte annehmen und einen spürbaren Potentialabfall bewirken. So ergibt eine Berechnung des Potentialabfalls bei kathodischer Polarisation in einem schmalen, tiefen Spalt in einer Eiselektrode Unterschiede zwischen Oberfläche und Spaltboden von ca. 100 mV^{12) 13)}. Hierbei war der Spalt mit 12 mm Tiefe und 0,5 mm Breite verglichen mit tatsächlichen Rissen weder sonderlich tief, noch sehr eng. Zudem messen die Autoren tatsächliche Potentialdifferenzen bis 500 mV und begründen dies mit der Entstehung von Wasserstoffgasblasen im Spalt. Die Gasblasen erhöhen den Ohm'schen Widerstand durch Verringerung des zur Verfügung stehenden Leitungsquerschnittes.

Beträchtliche Potentialverschiebungen wurden auch bei anodischer Polarisation gefunden^{13) 14)}. In wachsenden Lochfraßstellen konnten Potentialdifferenzen zwischen Lochboden und Oberfläche von 1V und mehr festgestellt werden und auch hier waren Gasblasen am Lochboden für den geringen Potentialdurchgriff verantwortlich¹⁴⁾.

Wegen des stark behinderten Potentialdurchgriffs ist daher selbst bei anodischer Polarisation eine kathodische Wasserstoffentwicklung möglich^{13) 17)}. Dies wurde durch Permeationsversuche an Stahlmembranen in wäßrigen Lösungen eindeutig belegt¹⁸⁻²¹⁾. Auch bei anodischer Polarisation wurde Wasserstoffpermeation durch die Membrane festgestellt, allerdings eben nur, wenn der elektrochemische Angriff mit Lochfraß verbunden war, oder Spalten oder Risse im Werk-

stoff vorhanden waren. Diese Ergebnisse haben zur Vorstellung der "abgeschlossenen Korrosionszelle" bei der SpRK geführt ("concept of the occluded corrosion cell") ²²⁾. Haben sich durch die Metallhydrolyse im wachsenden, tiefen Riß konstante elektrochemische Bedingungen eingestellt, so frißt sich die Rißspitze ungeachtet irgendwelcher außen vorgenommenen Änderungen durch das Material, Hinzu kommt, daß dieser Prozeß rißtiefenabhängig sein kann: Während bei weit aufklaffenden, oberflächennahen Rissen der Rißfortschritt sehr wohl zu steuern sein sollte und auch ist ²³⁾, ist bei sehr tiefen und schmalen Rißspalten eine starke Beeinflussung des wachsenden Risses durch Potential- oder Lösungsänderungen nicht ohne weiteres zu erwarten.

2.1.2 Metallphysikalische Gesichtspunkte - Wasserstoff in Eisen und Stahl

Wegen seiner geringen Größe kann das Wasserstoffatom im Eisengitter auf Zwischengitterplätzen eingebaut werden ²⁴⁾. Genauer genommen muß man sich nach Oriani das Wasserstoffatom als ladungsmäßig abgeschirmtes Proton vorstellen, welches sein Elektron an das Elektronengas des Metalls abgegeben hat ²⁴⁾. Eine Gitteraufweitung durch den aufgenommenen Wasserstoff bei Raumtemperatur ist zwar umstritten ⁴⁵⁾, aber sehr wahrscheinlich.

Die auf Zwischengitterplätzen sitzenden Wasserstoffatome sind wegen ihrer Größe sehr leicht beweglich. Der Wasserstoffdiffusionskoeffizient D_H ist in Eisen und Stahl sehr groß und von der Größenordnung her mit Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten vergleichbar ($D_H = 10^{-4} - 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^{26) 27)}). Ist daher der Wasserstoff erst einmal durch die Phasengrenze ins Metall übergetreten, so vermag er innerhalb einer Sekunde bis zu 100 μm tief in den Werkstoff einzudringen und überstreicht dabei den Bereich, in dem der Bruch stattfinden wird, bei weitem ²⁵⁾.

Der Wasserstoff wird jedoch nicht nur interstitiell auf Zwischengitterplätzen eingelagert, sondern auch an Gitterfehlern aller Art im Werkstoff adsorbiert ²⁴⁾. Innere Phasengrenzen und Poren wirken ähnlich ²⁸⁾. Die Wasserstoffaufnahme hängt beträchtlich vom Gefüge und somit von der Werkstoffvorbehandlung und von Legierungselementen ab ^{28) 29)}. Geller und Sun ermitteln als Gleichgewichtskonzentration von Wasserstoff im Eisengitter einen Wert von $5 \cdot 10^{-4}$ ppm ³⁰⁾, bei entsprechendem Gefüge wurden aber auch schon Konzentrationen von 10 ppm und mehr gemessen ^{29) 53)}.

Die im Material vorhandenen Fehlstellen und inneren Grenzflächen wirken als Wasserstoffsinken ("traps"), in denen der bewegliche Wasserstoff adsorbiert oder molekular ausgeschieden wird ²⁸⁾. Solche Senken sind z.B. Korngrenzen, Ausscheidungen, Phasengrenzflächen, Poren oder andere, im Werkstoff gelöste Legierungselemente ²⁸⁾. So zeigen Messungen von Newman und Shreir, daß bei einer feinkörnigen Zementitstruktur im Gegensatz zu martensitischem Gefüge eine sehr starke Wasserstoffaufnahme möglich ist ²⁹⁾. Ebenso steigt die H-Absorptionsfähigkeit mit dem Kohlenstoffgehalt wegen der damit verbundenen Zunahme an Phasengrenzfläche Ferrit/Zementit stark an ²⁹⁾. Vorhandene Verunreinigungen und Legierungselemente haben die gleiche Wirkung ^{32) 33)}.

Die eminente Bedeutung innerer Grenzflächen für die Wasserstoff-Aufnahme zeigen auch autoradiografische Untersuchungen mit Tritium ^{34) 185)}. Die Tritium-Verteilung im Werkstoff ist extrem heterogen, wobei Tritium nur an Gitterdefekten (Korngrenzen, Subkorngrenzen, Versetzungen, Karbide oder andere Ausscheidungen) festgestellt wurde und nicht im Gitter selbst. Bei martensitischen Stählen ist die Tritiumkonzentration in den vor dem Härten vorhandenen Austenitkorngrenzen höher als in den Grenzflächen der Martensitplatten ³⁴⁾.

Bei einer erhöhten Wasserstoffaufnahme im Stahl müssen zwei Effekte unterschieden werden: Einerseits verzögern Wasserstoffsenken die Permeation und verringern die Verfügbarkeit an beweglichem Wasserstoff ^{28) 35)}. Andererseits wird an den Senken die Trennfestigkeit des Gitters erniedrigt ³⁵⁾. Im ungünstigsten Fall werden die Senken durch Ausscheidung von molekularem Wasserstoff zu Stellen erhöhter Spannungskonzentration ^{37) 38)}.

Die Beeinflussung der Festigkeitseigenschaften kann daher erheblich sein, obwohl dies nicht zwangsläufig negative Folgen nach sich ziehen muß. So werden in der Praxis Spannstähle "patentiert", also in ein feinlamellares, perlitisches Gefüge überführt, wobei die entstehenden inneren Oberflächen (Phasengrenzflächen, Begrenzungsflächen von Mikrorissen und Poren, Grobkorngrenzen) parallel zur Drahtachse und somit zur Beanspruchungsrichtung liegen. Auf diesen inneren Oberflächen können große Mengen Wasserstoff gebunden werden, ohne daß sich die abnehmende Trennfestigkeit auf die Festigkeitseigenschaften in Zugrichtung wesentlich auswirken ²⁸⁾. Beansprucht man diese Stähle aber nur geringfügig auf Torsion, so zerspringen sie förmlich ²⁸⁾. Patentierte Stähle können daher wesentlich mehr Wasserstoff aufnehmen als vergütete Stähle, und zeigen dabei eine wesentlich geringere Versprödungsneigung ²⁸⁾.

Eine erhöhte Wasserstoffaufnahme kann auch durch eine Vorverformung des Eisens erreicht werden ^{25) 39-42)}.

Bedeutsamer für den Bruchvorgang ist allerdings der Einfluß des gelösten Wasserstoffs auf das Verformungsverhalten. Typische Wechselwirkungsenergien des absorbierten Wasserstoffs sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Wechselwirkungsenergie des Wasserstoffatoms mit Versetzungen ist mit $0,26-0,39 \text{ eV/Atom}$ ^{43) 185)} größenordnungsmäßig dabei durchaus mit den Werten des Kohlenstoff- und Stickstoffatoms

Tabelle 1:

Typische Wechselwirkungsenergien des Wasserstoffs im Eisengitter (nach Tien ⁴³⁾ und Paes de Oliveira et al. ¹⁸⁵⁾).

Aufenthaltssort des H-Atoms im Eisengitter	Wechselwirkungsenergie in eV/Atom nach	
	Tien	Paes de Oliveira et al.
Korngrenze	0,28	0,26-0,43
Mikropore (Eisenober- fläche im Vakuum)	0,87	≥ 0,57
Versetzung	0,28	0,26-0,39
Zementit/Ferrit- Phasengrenze	-	0,78-0,87
H-H-Wechselwirkung	0,44	-

vergleichbar, die bei 0,5-0,75 eV/Atom liegen ⁴⁴⁾. Entsprechend kann man bei geeigneten Temperaturen einen Snoek-Effekt feststellen und das Auftreten einer oberen Streckgrenze beobachten ⁴⁵⁾.

Shved und Yaremchenko berichten, daß absorbiertes Wasserstoff die Beweglichkeit von Versetzungen im Eisen deutlich herabsetzt ⁴⁶⁾. Als Konsequenz der verminderten Versetzungsbeweglichkeit messen sie bei wasserstoffhaltigen Proben ein wesentlich stärkeres Verfestigungsverhalten und eine um eine Größenordnung höhere Versetzungsdichte als bei wasserstofffreien Proben. Andere Autoren berichten ebenfalls von verminderter Duktilität, höherer Festigkeit und einer Zunahme des Verfestigungskoeffizienten bei wasserstoffbeladnem Stahl, und Bernstein hält eine makroskopische Erhöhung der Festigkeit durch gelösten Wasserstoff für weitgehend gesichert ^{45) 47) 48)}.

Bei diesen Betrachtungen muß jedoch auf einen Punkt hingewiesen werden, der die Aussagekraft derartiger Messungen möglicherweise schwächt.

Belädt man Proben mit Wasserstoff, so wirkt sich der Beladungsvorgang auf das Gefüge aus, da sich der Wasserstoff in Fehlstellenagglomeraten oder Mikroporen eventuell direkt molekular ausscheidet und dann über den entsprechenden Partialdruck nachweislich Versetzungserzeugung bewirken kann ⁴⁵⁾. Das Verformungsverhalten H-beladener und -freier Proben ist daher nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar.

Es lassen sich daher auch Arbeiten zitieren, die von einer Zunahme der Verformbarkeit durch gelösten Wasserstoff berichten und von einer Streckgrenzenerniedrigung ⁴⁹⁻⁵³⁾. Nach Messungen an hochreinem Eisen wird durch interstitiell eingelagerten Wasserstoff die Peierlskraft gesenkt ⁵⁴⁾.

Schließlich existieren Arbeiten, in denen keine Beeinflussung der Streckgrenze und der Zugfestigkeit durch absorbierbaren Wasserstoff festgestellt wird ^{55) 56)}.

Über die Auswirkung des Wasserstoffs auf die Verformungseigenschaften des Eisens gibt es also konträre Aussagen. Dies ist umso bedauerlicher, da in den Theorien der wasserstoffinduzierten SprK die Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und Versetzungen teilweise von Bedeutung ist. So führt Gilman die versprödende Wirkung des Wasserstoffs auf die Behinderung von Spannungsrelaxationsprozessen zurück ⁵⁷⁾, während nach Ansicht anderer Autoren Wasserstoff erhöhte Abgleitung bewirkt und dadurch den Bruch begünstigt ^{49) 58)}.

Wasserstoff lagert sich aber nicht nur bevorzugt im Bereich von Versetzungen an, sondern wird von diesen mit durch das Metallgitter transportiert ^{43) 47) 59-61)}, wie unter anderem durch die Tritiumfreisetzung von vorbeladenen Proben beim Zugversuch nachgewiesen wurde ⁴⁷⁾. Bei mechanischer Beanspruchung nimmt bei einsetzender plastischer

Verformung die Tritiumfreisetzung plötzlich stark zu. Im Einklang mit diesem Ergebnis wird berichtet ⁶²⁾, daß eine Wasserstoffaufnahme bei Feinkornbaustählen ausschließlich bei plastischer Verformung erfolgt.

Ein Wasserstofftransport durch Versetzungen ist insbesondere für Werkstoffe mit kleinem Diffusionskoeffizienten D_H von Bedeutung, wie z.B. für den austenitischen Stahl, da in diesem Fall erst dieser Effekt ein spürbares und schnelles Eindringen des Wasserstoffs ins Werkstoffinnere ermöglicht 39) 43) 59) 60). Der kleine Wasserstoffdiffusionskoeffizient begünstigt zusätzlich die Ausbildung von Ungleichgewichten im Werkstoff ⁴³⁾: Stauen sich Versetzungen vor einem Hindernis in der Gleitebene, so konzentriert sich im Staubereich auch der mitgeschleppte Wasserstoff. Umso mehr Wasserstoff pro Zeiteinheit durch Versetzungsbewegung so angereichert wird (gleichsam die "Pumprate" des Vorgangs), und umso langsamer die Abdiffusion des Wasserstoffs erfolgt ("Leckrate"), umso größer wird dabei das sich ausbildende Ungleichgewicht. Ein derartiges Ungleichgewicht begünstigt Rißkeimbildung und -wachstum (siehe hierzu Kap. 2.2: Theorien der wasserstoffinduzierten SprK). Über die mit einer erleichterten Rißkeimbildung einhergehenden Abnahme der Bruchdehnung besteht in der Literatur beim Eisen Einigkeit. Übereinstimmend wird von einer erheblichen Abnahme sowohl der Bruchdehnung als auch der Brucheinschnürung bei wasserstoffbeladenen Zugproben berichtet 56) 62-67).

Die Literatur über die wasserstoffinduzierten Eigenschaftsänderungen von Eisen und Stahl liefert also ein teilweise widersprüchliches Bild. Dies liegt zweifellos mit in der ausgesprochenen Strukturempfindlichkeit und damit auch Gefügeabhängigkeit der ablaufenden Prozesse begründet.

2.1.3 Bruchmechanische Gesichtspunkte

Ein übliches Maß für die Anfälligkeit eines Werkstoffs gegen SpRK ist die Lebensdauer (Standzeit) ungekerbter Proben in der jeweils interessierenden Elektrolytlösung¹⁷⁾. Diese Lebensdauer umfaßt sowohl den Zeitraum der Bildung eines Anrisses, als auch die Zeit des langsamen, unterkritischen Rißwachstums bis zum Gewaltbruch. Da aber die Rißbildung unter Umständen um Größenordnungen länger dauern kann als die Rißausbreitung und eventuell die im Laboratorium möglichen Prüfzeiten überschreitet, liefert diese Prüfmethode bei Werkstoffen, die, z.B. herstellungsbedingt, Risse oder rißartig wirkende Defekte aufweisen, ein unter Umständen falsches Bild von deren SpRK-Empfindlichkeit. Erwähnt sei hier die Immunität ungekerbter Proben gegen SpRK, die beispielsweise beim hochfesten Stahl und bei Titanlegierungen festgestellt wurde^{6) 68) 69)}. Mit scharfen Rissen versehene Proben versagen dagegen sogar unter zum Teil überaus milden Angriffsbedingungen, wie z.B. in feuchter Luft oder in destilliertem Wasser^{6) 7)}. Es hat sich daher inzwischen weitgehend die Ansicht durchgesetzt, daß bei entsprechend scharfen Prüfbedingungen eine Vielzahl von Lösungen rißwachstumsauslösend wirken können, die SpRK also eine unspezifische Angriffsart werden kann⁷⁰⁾. Spezifische elektrochemische Prüfbedingungen sind anscheinend nur für die Rißentstehung von großer Bedeutung.

Außerdem schränken diese Ergebnisse die Zuverlässigkeit von Standzeitmessungen bei SpRK-Untersuchungen an hochfesten Legierungen ein, und man sollte - will man aus der Standzeit gültige Schlüsse ziehen - gewährleisten, daß die Rißentstehungszeiten hinreichend klein sind.

Andererseits ist zu bedenken, daß die aus der Bruchmechanik abgeleitete Prüfmethodik auf spröde Werkstoffe zugeschnit-

ten ist, und ihre Anwendung auch heute noch mit zunehmender Werkstoffduktilität schwieriger und problematischer wird ⁷¹⁾. Als Faustregel sollte man daher festhalten, daß die bruchmechanische Prüfmethodik jedenfalls dann für SpRK-Untersuchungen sinnvoll und angebracht ist, wenn auch das allgemeine Bruchverhalten des Werkstoffs am geeignetsten damit beschrieben werden kann. Die charakteristische SpRK-Größe ist in diesem Fall dann nicht die Standzeit, sondern die Rißausbreitungsgeschwindigkeit v und der Grenzwert der Spannungsintensität, unterhalb derer die Rißgeschwindigkeit $\dot{v}$ vernachlässigbar klein wird (im folgenden kurz als K_{Isc} -Wert bezeichnet; der Index "I" steht hierbei für den rißöffnenden Belastungsmodus I und "sc" für Stress Corrosion Cracking). Bei duktilen Materialien sind dagegen Standzeitmessungen zur Untersuchung des SpRK-Verhaltens vorzuziehen.

Belastet man einen mit einem Riß behafteten Körper, so findet im Rißspitzenbereich eine starke Spannungsüberhöhung K_I gegenüber der anliegenden Nennspannung statt. Analytisch wird dieser Spannungsverlauf mit den Williams-Irwin- oder Sneddon-Gleichungen erfaßt ⁷¹⁻⁷⁴⁾:

$$(0) \quad \sigma_{ij} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta)$$

Hierbei steht σ_{ij} für die im Volumenelement wirkenden Normal- und Schubspannungen, r und θ sind die Polarkoordinaten des betrachteten Raumpunktes, $f_{ij}(\theta)$ berücksichtigt die Winkelabhängigkeit (siehe Abb. 1).

Gl. (0) weist eine Singularität auf, die bei Annäherung an die Rißspitze ($r \rightarrow 0$) sehr hohe Normalspannungen verursacht und die Ausbildung einer stark inhomogenen plastischen Zone bewirkt ⁷¹⁻⁷⁴⁾. Mit den Sneddon-Gleichungen kann daher nur

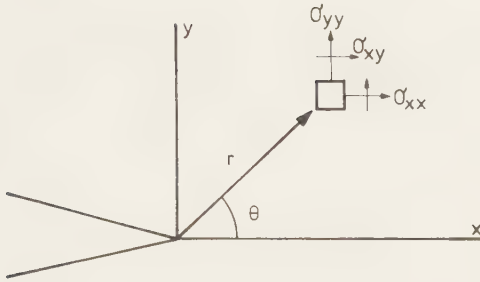


Abb. 1:

Koordinatensysteme und Indizierung der Spannungen im Rißspitzenbereich ⁷⁴⁾.

der Spannungsverlauf im elastisch beanspruchten Bereich der Rißspitze quantitativ exakt beschrieben werden, für die plastische Zone fehlen analoge Gleichungen entsprechender Einfachheit ⁷⁴⁾.

Je nach Dicke der Probe, wirkender Belastung und Streckgrenze σ_0 des Materials bildet sich im stark beanspruchten Rißbereich ein ebener Dehnungszustand (EDZ) oder ebener Spannungszustand (ESZ) aus ^{73) 74)}. Da beim zweiachsigen ESZ nur geringe Fließbehinderung auftritt, werden die herrschenden Normalspannungen durch plastisches Fließen abgebaut; beim ESZ überschreiten also die auftretenden Spannungen die Fließspannung nicht sehr wesentlich ^{71) 72) 74)}. Dies gilt zumindest, wenn das Material nicht zu stark verfestigt.

Herrscht jedoch ein ebener Dehnungszustand, so bildet sich wegen des damit verbundenen dreiachsigen Spannungszustandes eine starke Fließbehinderung aus, und im Ligament steigt die Normalspannung auf $3 \sigma_0$ und mehr an ^{71) 72) 74)}. Abb. 2 zeigt den von Rice und Mitarbeitern ^{75) 76)} aufgrund kontinuumsmechanischer Berechnungen ermittelten Normalspan-

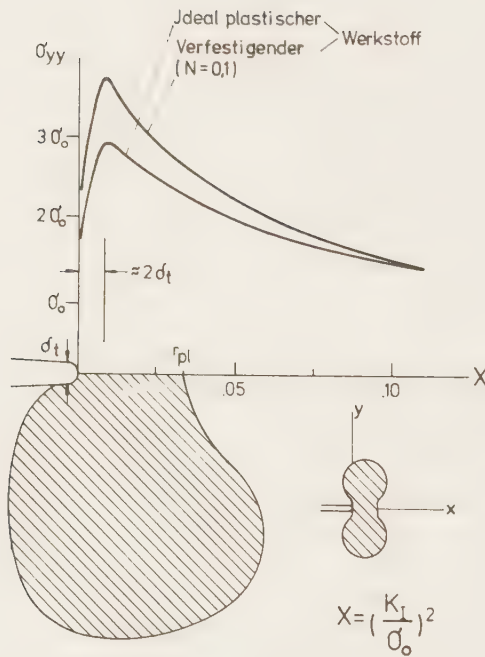


Abb. 2:

Normalspannungsverlauf im Ligament für ideal plastisches und verfestigendes Material, und, unterhalb der Ordinate schraffiert eingetragen, plastische Zone. (Nach Rice 75) 76)). Hierbei wurde der EDZ zugrundegelegt.

nungsverlauf im Ligament als Funktion der auf σ_0 normierten Spannungsüberhöhung K_I . Der Kurvenverlauf stimmt im wesentlichen mit den von anderen Autoren bestimmten Normalspannungsverläufen überein (siehe z.B. 74) und die dort zitierte Sekundärliteratur) und soll im folgenden wegen der großen Bedeutung für den Bruchvorgang kurz diskutiert werden.

Unterhalb der Ordinate und im Insert ist schraffiert die plastische Zone abgebildet, oberhalb davon der Normalspan-

nungsverlauf für ideal plastisches und verfestigendes Material. Der Verfestigungskoeffizient $N = 0,1$ entspricht im übrigen Erfahrungswerten am hochfesten Stahl ⁷⁷⁾. Abb. 2 zeigt, daß die im Ligament wirkende Normalspannung vom Rißgrund aus sehr stark ansteigt und im Abstand von ungefähr der doppelten Rißspitzenöffnung $2 \delta_t$ den Maximalwert von etwa $3 \sigma_0$ bzw. $3,5 \sigma_0$ erreicht. (Die Rißspitzenöffnung δ_t wird häufig auch als CTOD = Crack Tip Opening Displacement bezeichnet ⁷⁴⁾). Die Normalspannung fällt mit zunehmendem Abstand zur Rißspitze wieder ab, um schließlich in den durch die Sneddon-Gleichungen beschriebenen elastischen Spannungsverlauf einzumünden. Charakteristisch für die Normalspannung ist der steile Gradient über sehr kleine Gitterbereiche hinweg. Zwei weitere wesentliche Eigenheiten des Kurvenverlaufes sind zu betonen, da sie im folgenden noch von Bedeutung sein werden: (1) Die Maximalspannungen treten in der plastischen Zone sehr nahe der Rißspitze auf, nicht im elastischen Bereich, und auch nicht an der Grenze zwischen elastischem und plastischem Bereich (als r_{pl} in Abb. 2 auf der Ordinate mit eingetragen). (2) Die maximalen Spannungswerte sind mit der Streckgrenze σ_0 korreliert. Die wirkende Spannungsüberhöhung K_I geht nach Abb. 2 nicht direkt in die Maximalspannung ein, sie ändert nur den Maßstab der x-Achse und die Rißspitzenöffnung und somit Lage und Breite des Maximums, sowie den Durchmesser der plastischen Zone.

Wegen der Bedeutung der plastischen Zone seien einige charakteristische Werte für hochfeste Stähle aufgeführt. Die theoretische Trennfestigkeit σ_{th} wird im allgemeinen über den Elastizitätsmodul E abgeschätzt, und zwar gilt: $\sigma_{th} \approx E/10$ ^{76) 164)}. Dies liefert für Eisen und Stahl einen Wert von etwa $20\,000 \text{ MN/m}^2$. Bei hochfesten Stählen mit z.B. $\sigma_0 = 1\,500 \text{ MN/m}^2$ entstehen im Ligament Spannungsmaxima von $3 \sigma_0 \approx 4\,500 - 5\,000 \text{ MN/m}^2$; Werte also, die durchaus

in die Größenordnung der theoretischen Trennfestigkeit gelangen!

Der Radius der plastischen Zone im Ligament wird für den EDZ über folgende Gleichung abgeschätzt ⁷⁸⁾:

$$(1) \quad r_{pl} = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_0} \right)^2$$

Man erhält z.B. für $\sigma_0 = 1\,500 \text{ MN/m}^2$ und $K_I = 20 \text{ MN/m}^{1,5}$ einen Wert von etwa $10 \text{ }\mu\text{m}$. Für die Rißspitzenöffnung ermittelt man mit diesen Werten ⁷⁹⁾:

$$(2) \quad \delta_t = \frac{K_I^2}{\sigma_0 \cdot E} \approx 1,3 \text{ }\mu\text{m}$$

Der Bereich maximaler Nennspannung im Ligament liegt also nur wenige Mikrometer vor der Rißspitze.

Die Rißspitzenöffnung kann im übrigen bei eher duktilen Materialien eine wichtige Rolle spielen und eine scheinbar hohe SpRK-Beständigkeit vortäuschen. Als denkbare Ursachen einer Verrundung der Rißspitze sind dabei nicht nur Verformungsvorgänge im Rißbereich in Betracht zu ziehen, sondern auch eine anodische Auflösung der Rißspitze selbst ^{74) 80) 81)}. Da die Rißabstumpfung durch die Belastungsgeschichte beeinflusst wird, muß bei SpRK-Versuchen auch darauf geachtet werden. So zeigen verschiedene Messungen, daß der K_{Isc} -Wert von einer Vorbelastung abhängen kann ⁸²⁻⁸⁶⁾. Jonas gelingt es, durch eine geeignete Vorbelastung in Argon oder Luft den K_{Isc} -Wert eines hochfesten Stahls um den Faktor drei zu erhöhen ⁸²⁾, und Austen et al. messen gar einen K_{Isc} -Wert, der die Bruchzähigkeit K_{Ic} des Materials um mehr als das Doppelte übersteigt ⁸⁰⁾. Bei der Angabe eines K_{Isc} -Wertes sollte daher die Belastungsgeschichte genau festgehalten werden. Im Prinzip ist nach dem Gesagten nämlich nicht zu erwarten, daß SpRK-Experimente mit steigender oder fallender Spannungsintensität

gleiche Meßwerte ergeben. Eventuelle Unterschiede im K_{Isc} -Wert müßten mit zunehmender Duktilität deutlicher werden.

Eine bedeutende Verfälschung der nominell wirksamen Spannungsintensität kann im übrigen auch durch Rißverzweigung hervorgerufen werden ⁸⁷⁻⁸⁹⁾. Je nachdem, ob sich makroskopisch unterscheidbare Risse ausbilden, oder die Verzweigung nur im Mikroskop erkennbar ist, wird das Ausmaß der Rißaufspaltung als Mikro- bzw. Makrorißverzweigung klassifiziert ⁸⁷⁾. Rißverzweigung ist nur möglich, wenn die Rißwachstumsgeschwindigkeit vom K_I -Faktor unabhängig ist, da ansonsten der jeweils spannungsmäßig bevorzugte Riß den anderen davoneilen würde und diese dadurch zusätzlich entlasten und somit zum Stillstand bringen würde. Verzweigte Risse zeigen daher an, daß das Rißwachstum vom K_I -Faktor unabhängig ist ⁹⁰⁾. Es darf also nicht umgekehrt ein belastungsunabhängiger Rißfortschritt mit Rißverzweigung erklärt werden.

Eine Belastung vor dem eigentlichen SpRK-Experiment kann aber neben einer Abstumpfung des Risses einen zusätzlichen Effekt hervorrufen: Das Material verformt sich im Rißspitzenbereich, es bildet sich eine plastische Zone aus, und nach der Entlastung ist das Ligament kaltverformt. Bei einer erneuten Belastung finden im Material weniger Abgleitvorgänge statt, und es bilden sich an der Rißoberfläche entsprechend weniger aktive Stellen, an denen ein korrosiver Angriff stattfinden kann. Materialien mit hoher Repassivierungsgeschwindigkeit wie Titan und Aluminium sollten darauf spürbar reagieren. Aber auch bei aktiven Werkstoffen ist eine gewisse Beeinflussung nicht auszuschließen, falls nämlich der Wasserstofftransport in merklichem Maß über die Versetzungsbewegung erfolgt.

Abschließend sei noch auf die Spannungsabhängigkeit der Absorption, Diffusion und Permeation des Wasserstoffs im Gitter hingewiesen. Verschiedene Messungen zeigen, daß Zugspannungen die Wasserstoffpermeation durch Eisenfolien erhöhen und Druckspannungen sie vermindern, und zwar auch im Bereich rein elastischer Beanspruchungen ⁹¹⁻⁹⁴⁾ 186). Blundy et al. messen einen exponentiellen Zusammenhang zwischen der Permeationsrate j und der Zugspannung σ ⁹³⁾:

$$(3) \quad j = j_0 \exp C \cdot \sigma ,$$

wobei C eine Konstante bezeichnet und j_0 die Permeationsrate im ungespannten Zustand.

Neben der Permeationsrate ändert sich auch die Wasserstofflöslichkeit bei angelegter Spannung. Für das chemische Potential μ_H des gelösten Wasserstoffs gilt ⁹⁵⁾:

$$(4) \quad \mu_H = \mu_H^0 - V^* \sigma ,$$

wobei $\sigma := \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sigma_{ii}$ definitionsgemäß den hydrostatischen Anteil des Spannungszustandes darstellt ⁹⁶⁾, V^* das partielle Molvolumen des Wasserstoffs im Metall, und μ_H^0 das chemische Potential in Abwesenheit von Spannungen. Belastet man einen rißbehafteten, Wasserstoff enthaltenden Körper, so bewirkt der Spannungsgradient im Rißbereich nach Gl. (4) einen Gradienten des chemischen Potentials μ_H , und es findet eine Umverteilung des Wasserstoffs statt, für die nach den Fick'schen Gesetzen gilt (siehe z.B. ⁹⁷⁾):

$$(5) \quad j_H = -D_H \nabla C_H + \frac{D_H V^*}{RT} \nabla \sigma$$

$$(6) \quad \frac{\partial C_H}{\partial t} = D_H \nabla^2 C_H - \frac{D_H V^*}{RT} (\nabla \sigma \nabla C_H) .$$

Hierbei ist c_H die Konzentration, j_H die Transportstromdichte, und D_H der Diffusionskoeffizient des Wasserstoffs im Gitter. R ist die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur, t die Zeit.

Für einen rißbehafteten, homogen mit Wasserstoff beladenen Körper, der nach dem rißöffnenden Modus I belastet ist, ermittelt man aus Gl. (5) und (6) als Gleichgewichtskonzentration c_H im gespannten Werkstoff ⁹⁸⁾:

$$(7) \quad c_H = c_H^O \exp \frac{V^*}{RT} \cdot \sigma, \text{ wobei } c_H^O = c_H(\sigma = 0) \text{ ist.}$$

Als Gleichgewichtskonzentration c_H im Rißspitzenbereich errechnet man nach Gl. (7) bei Raumtemperatur ($T = 295 \text{ K}$) und $V^* = 2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{Mol}$ ⁷⁹⁾:

- (a) Für einen hochfesten Stahl mit einer Streckgrenze σ_0 von $1\,500 \text{ MN/m}^2$ und unter Annahme des ESZ (d.h. für $\sigma \approx 0$)

$$c_H = c_H^O.$$

- (b) Unter Berücksichtigung der Verfestigung des Stahles und unter Zugrundelegung des EDZ (d.h. für $\sigma \approx 3,5 \sigma_0 \approx 5\,250 \text{ MN/m}^2$)

$$c_H \approx 70 c_H^O.$$

- (c) Unter der Annahme, im Rißspitzenbereich werde die theoretische Trennfestigkeit erreicht (d.h. $\sigma = \sigma_{th} \approx E/10$)

$$c_H \approx 10^7 c_H^O.$$

Die berechneten Zahlenwerte sind im Einklang mit Daten aus der Literatur ^{75) 99) 100)}.

Die Belastung einer homogen mit Wasserstoff beladenen Probe ruft eine außerordentlich inhomogene Wasserstoffverteilung

lung hervor, der Wasserstoff wird aus der weiteren Umgebung der Rißspitze regelrecht "abgesaugt" und konzentriert sich im Bereich maximaler hydrostatischer Spannung im Ligament. Ist umgekehrt der Werkstoff zunächst wasserstofffrei, so verteilt sich der während der Belastung an den Rißflanken in das Metallgitter eindringende Wasserstoff aus demselben Grund nicht homogen im Metall, sondern wandert gezielt in den Rißspitzenbereich ein. Die mechanische Belastung übt also eine entmischende Wirkung auf die Wasserstoffverteilung im Stahl aus. Wasserstoffversprödung ist daher nicht unbedingt als ein global wirkender Vorgang zu betrachten, der den gesamten Probenkörper erfaßt, sondern eher ein lokalisiertes Ereignis (siehe auch Abb. 3).

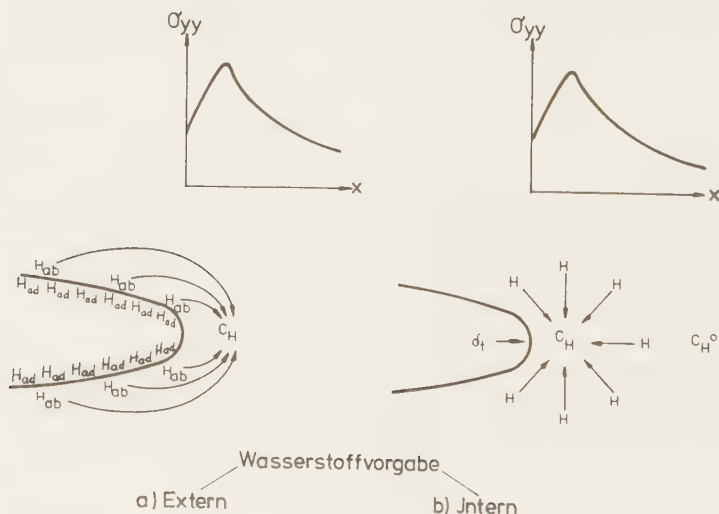


Abb. 3:

Wasserstoffdiffusion im Rißbereich einer belasteten Probe bei extern (a) oder intern (b) vorgegebenem Wasserstoffangebot. (Nach Gerberich ¹⁰¹). Der Normalspannungsverlauf σ_{yy} im Ligament und die Rißspitzenöffnung δ_t ist mit eingetragen.

Dieser Sachverhalt hat zwei wichtige Konsequenzen:

- (1) Findet im unbelasteten Werkstoff keine Ausscheidung von molekularem Wasserstoff statt, dann auch nicht im Rißspitzenbereich einer belasteten Probe, da dort die Wasserstofflöslichkeit erhöht ist.
- (2) Wird die Ursache für die starke Anhäufung des Wasserstoffs im Ligament entfernt -relaxiert der Rißspitzenbereich beispielsweise schlagartig durch den Bruchvorgang- so liegt der Wasserstoff spontan übersättigt vor. Er kann dann entweder durch die neugeschaffene Bruchfläche aus dem Werkstoff entweichen, oder sich in Mikroporen oder anderen Defekten abscheiden. Die starke Wasserstoffübersättigung kann weiterhin durch Diffusion in den Werkstoff hinein abgebaut werden. Der Wasserstoff wird dabei bevorzugt zum benachbarten Rißspitzenbereich wandern, da dieser unter hoher Spannung steht und daher ein erhöhtes Lösungsvermögen besitzt. Eine teilweise autokatalytische Wirkung des Wasserstoffs beim Bruchvorgang ist daher nicht auszuschließen.

Belastete Risse, Kerben oder andere spannungsüberhöhend wirkende Werkstoffdefekte üben also eine entmischende Wirkung auf den gelösten Wasserstoff aus. Der Wasserstoff konzentriert sich dabei dort, wo er beim Bruchvorgang die höchste Schädigung hervorrufen kann, nämlich im Bereich der Rißspitze.

2.2 Theorien

Die wichtigsten Theorien zur wasserstoffinduzierten SpRK sind in ihren Grundzügen schon vor 20 und mehr Jahren entwickelt worden¹⁰²⁻¹⁰⁵⁾. Sie sind daher entsprechend ausgereift und jeweils durch zahlreiche Messungen belegt. Die verschie-

denen theoretischen Ansätze sind nicht als einander ausschließend zu betrachten, sondern eher als konkurrierend, wobei jeweils einer von mehreren möglichen Prozessen das Bruchverhalten dominiert ^{37) 54)}. Die experimentellen Bedingungen und die Werkstoffeigenschaften legen dabei fest, welcher Mechanismus den Bruchvorgang steuert.

2.2.1 Dekohäsionstheorie

Dieses Modell wurde erstmals von Troiano vorgeschlagen und später von Oriani maßgeblich weiterentwickelt ^{36) 100) 105-107)}. Grundgedanke dieser Theorie ist, daß der absorbierte Wasserstoff die Bindungskraft der Eisenatome im Metallgitter senkt und im Zusammenspiel mit extrem hohen Spannungen die rein elastische Trennung der Bindungen ermöglicht. Oriani vermutet im Übergangsbereich zwischen plastischer und elastischer Zone extrem hohe Normalspannungen bis zum Betrag $E/20$ und mehr, die nichtlineare, aber gleichwohl elastische Dehnungen hervorrufen ("non-Hookean stresses" in der von ihm so genannten "Elliott-region" ^{36) 107)}). Diese Feststellungen stehen in klarem Widerspruch zu bruchmechanischen Untersuchungsergebnissen (siehe Kap. 2.1.3) und wurden auch mehrfach angefochten ^{75) 76)}.

Oriani schränkt deshalb in einer neueren Arbeit seine Aussage dahingehend ein, daß die plastische Verformung des hochfesten Stahles in diskreten Schritten ablaufe und in manchen Bereichen ein spontaner lokaler Spannungsabbau durch Versetzungserzeugung und -bewegung nicht möglich sei, und im Ligament kurzzeitig und gleichsam fluktuierend elastische, nichtlineare Dehnungen aufträten ¹⁰⁷⁾. Die rein elastische Trennung des Gitters ist für Oriani von so wesentlicher Bedeutung, daß er daran festhält. Für die Dekohäsionstheorie ist weiterhin kennzeichnend, daß der Riß im ungebrochenen Ligament vor der Rißspitze entsteht

und nicht direkt vom momentanen Reißboden aus weiterwächst.

Den eigentlichen Bruchmechanismus erläutert Oriani in seiner grundlegenden Arbeit ³⁶⁾ anhand eines Gedankenexperiments, welches wegen der Bedeutung dieser Theorie für die eigenen Meßergebnisse nachvollzogen werden soll.

Betrachtet wird ein Kristall, der längs einer kristallografischen Ebene reversibel und quasi statisch durchtrennt wird. Um zwei Atome längs der Spaltebene zu trennen, ist eine Kraft F gegen die Kohäsionskraft aufzuwenden, deren Verlauf in Abb. 4 skizziert ist. Diese Kohäsionskraft

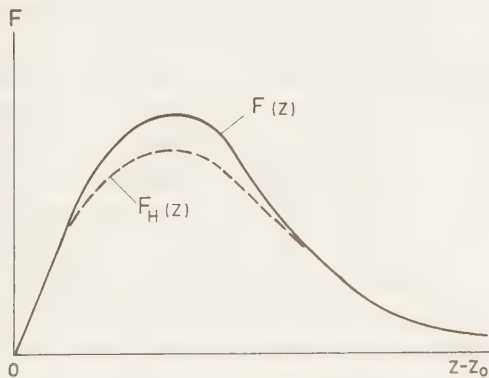


Abb. 4:

Kohäsionskraft F zwischen zwei Atomen des Eisengitters als Funktion der Auslenkung $z-z_0$ aus der Ruhelage (nach Oriani ³⁶⁾).^o

des Gitters weicht mit zunehmender Auslenkung z aus der Gleichgewichtslage z_0 von einem anfänglich linearen, den E-Modul repräsentierenden Verlauf ab, durchläuft ein Maximum und geht für große $z-z_0$ gegen Null. Ist $2A$ die neugeschaffene Oberfläche und n die Zahl der Oberflächenatome pro Flächeneinheit, so ergibt sich als reversible, isotherme, mechanische Trennarbeit $A \cdot n \cdot \int_{z_0}^{\infty} F(z) dz$. Da bei dem Experiment neue Oberfläche geschaffen wird, muß gelten:

$$(8) \quad 2A\gamma = A \cdot n \int_{z_0}^{\infty} F(z) dz$$

γ stellt die spezifische Oberflächenenergie des Eisens im Vakuum dar. Nun wird das Experiment in Wasserstoffgas wiederholt. Die Trennung erfolgt voraussetzungsgemäß so langsam, daß sich die Aktivität des Wasserstoffs im Kristallgitter stets im Gleichgewicht mit der Umgebung befindet. Dies ist insbesondere für die Spaltebene von Bedeutung, in der ja wegen der zunehmenden Gitteraufweitung das chemische Potential des Wasserstoffs abnimmt. Der Wasserstoff konzentriert sich in der Spaltebene, vermindert die Bindungskraft der Eisenatome und erleichtert so den Bruch. Denkt man sich den Rißkeim im Metallgitter entstehend, so herrscht als Konsequenz der Gleichgewichtsbedingung im entstehenden Hohlraum bereits der außen eingestellte Gasdruck und an der entstehenden Rißoberfläche ist ebenfalls schon Wasserstoff entsprechend dem H_2 -Druck in der umgebenden Atmosphäre adsorbiert. Es muß daher die in Abb. 4 mit $F_H(z)$ bezeichnete Kohäsionskraft vermutet werden, und für die isotherme, reversible, mechanische Brucharbeit in H_2 -Gas gilt:

$$(9) \quad 2A\gamma_H = A \cdot n \int_{z_0}^{\infty} F_H(z) dz$$

In der kleineren Fläche unter der Kurve $F_H(z)$ gegenüber $F(z)$ drückt sich aus, daß die spezifische Brucharbeit γ_H in H_2 -Gas geringer ist als im Vakuum, da die Wasserstoffadsorption am Eisen eine Reduktion der Grenzflächenenergie bewirkt ³⁶⁾.

Nun ist aber à priori nicht auszuschließen, daß die maximale Bindungskraft im Gitter durch Wasserstoffaufnahme zunimmt, obwohl die Grenzflächenenergie abnimmt. Als zusätzliches Indiz für einen Dekohäsionsvorgang benötigt man daher den linearen Anstieg des Kraft-Auslenkungsverlaufes $F(z)$: Ist die Steigung bei wasserstoffbeladenen Proben kleiner als bei unbeladenen Proben, so ist eine Abnahme der maximalen Bindungskraft wahrscheinlich. Umgekehrt ist bei einer Zunahme der Steigung trotz einer durch Wasserstoffadsorption reduzierten Grenzflächenenergie kein Dekohäsionseffekt der Gitteratome zu erwarten. Da der lineare Anstieg von $F(z)$ dem Elastizitätsmodul E entspricht, ist zu untersuchen, wie eine Wasserstoffbeladung den E -Modul beeinflusst. Über den Einfluß des Beladungsgrades auf den E -Modul des Eisens fehlen Oriani Daten, weswegen er Werte des α -Titans heranzieht, bei dem eine derartige Abnahme tatsächlich festgestellt wurde ¹⁰⁸⁾. In einem Analogieschluß vermutet Oriani bei Stahl ein ähnliches Verhalten wie bei α -Titan.

Als eigentlicher Beweis der Überlegungen von Oriani werden jedoch Rißwachstumsmessungen in H_2 -Gas bei Partialdrücken kleiner als ein Bar angesehen, da dann eine Ausscheidung molekularen Wasserstoffs unter hohem Druck im Werkstoffinneren ausgeschlossen werden kann. Oriani unternimmt deshalb Spannungsrelaxationsversuche an Stahlproben, die mit einem Anriß versehen sind, und wartet, bis Rißstillstand eintritt. Anschließend erhöht er den Druck im umgebenden H_2 -Gas von z.B. 0,4 auf 0,7 mbar und registriert tatsächlich eine erneute Ausbreitung des vorher arretierten Ris-

ses ¹⁰⁰⁾. Rißwachstumsexperimente anderer Autoren in H_2 -Gas bei Drücken unter 1 bar zeigen ebenfalls die Bedeutung von Dekohäsionsprozessen beim Bruchvorgang auf ¹⁰⁶⁾ 109) 110).

Weiterhin ist wichtig, daß zur Erreichung eines Dekohäsionseffektes Kerben oder Risse im Werkstoff vorhanden sein müssen. Im Ligament werden dann bei Belastung starke Gitterverspannungen hervorgerufen, die eine entsprechende Absenkung des chemischen Potentials und somit eine hohe H-Akkumulation am Riß bewirken ³⁶⁾. Zusätzlich muß das Material sehr fest sein, da die Rißspitze bei Belastung sonst zu stark abstumpfen würde und der Spannungsabbau zu groß wäre ³⁶⁾.

Es ist daher kennzeichnend, daß die Dekohäsionstheorie aufgrund von Experimenten an gekerbten, hochfesten Stählen in H_2 -Gas geringen Drucks entwickelt wurde. Troiano z.B. verwendete bei seinen Untersuchungen gekerbte Rundzugproben mit einer Zugfestigkeit (gekerbt) von über $2\,000\text{ MN/m}^2$, und auch Orianis und Johnsons Versuchsmaterial zeichnet sich durch hohe Festigkeit aus ($\sigma_0 = 1\,700\text{ MN/m}^2$ bzw. $1\,600\text{ MN/m}^2$), wobei auch deren Proben mit Anrissen versehen waren ¹⁰⁰⁾ 105) 110).

So angreifbar die Annahme rein elastischer Spannungen im Rißbereich der Größenordnung $E/20$ und mehr ist, so gesichert also ist letztlich die grundsätzliche Richtigkeit der Dekohäsionstheorie.

Zum Abschluß dieses Abschnittes sei noch auf Ähnlichkeiten der Dekohäsionstheorie mit der von Petch entwickelten Adsorptionssprödbbruchhypothese hingewiesen ¹¹¹⁾. Der Grundgedanke von Petch ist, daß durch die Adsorption von Agenzien an der Rißoberfläche die Trennfestigkeit so weit abgesenkt werden kann, daß ein rein spröder Bruch möglich ist.

Das Dekohäsions- und das Adsorptionsmodell unterscheiden sich in einem wesentlichen Punkt: Während nach Petch die Bindungen an der Metalloberfläche getrennt werden, bildet sich nach Troiano und Oriani der Riß im Metallinnern: Bruchkeim ist nicht die Rißspitze, sondern der rißspitzen-nahe Bereich. Das erscheint plausibel, wenn man berücksichtigt, daß sich im Ligament wegen der dort herrschenden Fließbehinderung wesentlich höhere Spannungen ausbilden können als an den Rißflanken (siehe Kap. 2.1.3).

Die Adsorptionstheorie von Petch weist aber noch weitere Schwächen auf. Erstens müßten Agenzien, die ähnlich stark oder stärker an Eisen adsorbiert werden als Wasserstoff, ebenfalls versprödennd wirken. Den Gegenbeweis liefert der Sauerstoff, der trotz wesentlich stärkerer Adsorption kein Rißwachstum hervorruft ¹¹²⁾ und sogar fortschreitende Risse im H₂-Gas zum Stillstand bringt ¹¹⁰⁾. Heady weist aufgrund seiner Experimente ebenfalls nach, daß die Petch-Theorie für die H-Versprödung des hochfesten Stahles nicht in Frage kommt ¹¹³⁾.

Zweitens ist die Adsorptionstheorie eine rein thermodynamische Betrachtung, die prinzipiell keine Aussage zur Kinetik ermöglicht ³⁶⁾. Nach dem Dekohäsionsmodell sollten sehr wohl Rißgeschwindigkeitsberechnungen möglich sein, wobei die zentralen Abhängigkeiten sind ³⁶⁾:

- (1) Erzeugungsrate des Wasserstoffs an der Phasengrenzfläche und Übertrittsgeschwindigkeit in das Gitter. Die Spannungsabhängigkeit der H-Aufnahme muß dabei berücksichtigt werden.
- (2) Diffusion des Wasserstoffs zum Bruchkeim, Berechnung des chemischen Potentials des Wasserstoffs im Spannungsfeld des Risses.

(3) Zusammenhang zwischen der Bindungsenergie der Eisenatome und der Aktivität des Wasserstoffs im Gitter. Dabei muß der Einfluß innerer Grenzflächen berücksichtigt werden, da der Wasserstoff inhomogen verteilt vorliegt ³⁴⁾, verschiedene Gitterdefekte und -eigenheiten also unterschiedliche Aktivitätskoeffizienten besitzen. Außerdem sind die Atome im Bereich von Gitterdefekten und inneren Phasengrenzen grundsätzlich unterschiedlich stark gebunden.

Insgesamt muß festgehalten werden, daß die Kinetik der Wasserstoffversprödung recht komplex ist und sich wegen mangelnder Kenntnis der Teilschritte einer mathematischen Behandlung vorerst weitgehend entzieht. So existieren zwar Berechnungen von Rißgeschwindigkeiten ^{79) 97) 114-116)}, ihr Aussagewert muß aber fragwürdig erscheinen, so lange die Kohäsionskraft $F_H(z)$ nicht bekannt ist. So stellt auch Oriani fest, daß sowohl die theoretischen als auch die experimentellen Möglichkeiten zur Berechnung von Rißgeschwindigkeiten fehlen ³⁶⁾.

2.2.2 Drucktheorie

Die Drucktheorie basiert auf dem Gedanken, daß sich an Gitterfehlstellen oder in bereits vorhandenen Hohlräumen des Werkstoffs molekularer Wasserstoff unter hohem Druck abscheidet, und dadurch Mikrorisse oder Poren gebildet werden, die das Material verspröden ^{38) 102) 103)}. Diese Modellvorstellung ist zweifellos von der Beobachtung von Beizblasen in Stahlblechen inspiriert und wohl die anschaulichste und älteste ¹⁰²⁾ aller Versprödungstheorien ²⁵⁾.

Wie bereits im Abschnitt 2.1.1 geschildert, tritt der an der Eisenoberfläche adsorbierte, atomare Wasserstoff zum Teil ins Gitter über. Der Bedeckungsgrad kann bei Korrosionsvorgängen außerordentlich hoch werden. Korrodiert Eisen

z.B. in Säure, so ist die Eisenoberfläche in einem Maß mit Wasserstoff bedeckt, wie dies in H_2 -Gas erst bei einer Fugazität von 10^5 bis 10^8 bar der Fall wäre. Schädigen treten daher typischerweise nicht nur in Druckwasserstoff auf ⁶⁵⁾, sondern genauso bei kathodischer Wasserstoffabscheidung in wäßrigen Lösungen ¹⁾. Hohe Wasserstoffaktivitäten im Gitter erreicht man im übrigen auch durch Abkühlen von hohen Temperaturen, da die Wasserstofflöslichkeit im Eisen mit sinkender Temperatur abnimmt ¹¹⁷⁾.

Da der aufgenommene Wasserstoff den Gewaltbruch nicht oder nur geringfügig beeinflusst ³⁸⁾, muß im folgenden nur die Bildung und das Wachstum von Rissen näher behandelt werden.

(1) Mikroriß- und Porenbildung

Ein allgemein sehr wichtiger, wenn nicht zentraler Prozeß der Rißkeimbildung ist der Aufstau von Versetzungen an Hindernissen in der Gleitebene wie Korngrenzen, Ausscheidungen etc. ^{118) 119)}. Wie die Rißkeimbildung durch die Aktivität a_H des im Werkstoff gelösten Wasserstoffs gesteuert wird, ist in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Ergänzend zu Tabelle 2 ist noch festzustellen, daß bereits geringe Mengen Wasserstoff eine erhebliche Minderung der Duktilität des Werkstoffs bewirken können, da der gelöste Wasserstoff die Rißkeimbildung wesentlich erleichtert. Wie in Kap. 2.1.2 und 2.1.3 bereits ausgeführt, sammelt sich der Wasserstoff nämlich in stark verspannten Gitterbereichen bevorzugt an, also auch im Staubebereich der Versetzungen. Wird der Wasserstoff vorwiegend von Versetzungen mittransportiert, so liegt er eventuell sogar übersättigt vor. Im Versetzungsaufstau übt der Wasserstoff nun zweierlei Wirkungen aus ⁴⁷⁾:

Tabelle 2:

Einfluß der Wasserstoffaktivität a_H im Gitter auf die Mikroriß- und Porenbildung im Stahl.

a_H nicht sehr hoch	a_H sehr hoch
Mikroplastische Prozesse müssen einen wesentlichen Beitrag zur Rißkeimbildung liefern. Bei verschwindendem a_H gelangt man zu einer rein verformungsinduzierten Rißkeimbildung und somit zu den bekannten Mechanismen des duktilen Bruchs ¹¹⁸⁾.	Der gelöste Wasserstoff scheidet sich an Fehlstellen, Karbiden und Phasengrenzen direkt molekular ab und verursacht dabei Hohlräume ^{38) 120)}. Je nach Festigkeit resultieren Spalt- risse oder Beizblasen ³⁸⁾. Da derartige Risse ohne jegliche Einwirkung mechanischer Spannungen entstehen können, ist dieser Rißbildungsmechanismus als rein wasserstoffinduziert zu bezeichnen.

- Er erleichtert die Rißkeimbildung durch Verminderung der Bindungsenergie der Eisenatome.
- Er stabilisiert den entstehenden Rißkeim, bzw. er bewirkt das Wachstum des Keimes: Relaxiert das Spannungsfeld spontan durch das aufreißende Gitter, so liegt der Wasserstoff am Hohlraum plötzlich stark übersättigt vor. Er scheidet sich deshalb mit hoher Aktivität in den Keim hinein ab.

Dieses Beispiel zeigt übrigens, daß Dekohäsionsvorgänge auch bei duktilen Materialien und druckinduzierten Werkstoffschädigungen eine gewisse Rolle spielen können.

(2) Rißwachstum

Die bei verschiedenen Aktivitäten zu berücksichtigenden Vorgänge sind in Tabelle 3 behandelt.

Tabelle 3:

Einfluß der Wasserstoffaktivität a_H im Gitter auf das Rißwachstum im Stahl.

a_H nicht sehr hoch	a_H sehr hoch
In den gebildeten Hohlräumen ist wegen der niedrigen Aktivität kein hoher Druck erzeugbar. Der weitere Bruchvorgang muß deshalb weitgehend durch Verformungsvorgänge gesteuert werden ³⁸⁾ .	Der Riß breitet sich allein aufgrund seines hohen Innendruckes aus. Der Bruch ist also rein wasserstoff-induziert.
Bei eher diskontinuierlichem Rißwachstum sind alternierende Prozesse denkbar: Ein schneller Rißfortschritt aufgrund eines hohen Innendruckes verursacht einen starken Druckabfall, der Riß bleibt stehen. Die nun stattfindende plastische Verformung konkurriert mit der Wasserstoffbeladung und entsprechend resultieren alternierend spröde und duktile Rißwachstumsphasen ⁴⁵⁾ .	

Die bisherigen Betrachtungen zeigen, daß bei druckinduzierten Bruchvorgängen je nach der jeweiligen Wasserstoffaktivität andere Teilprozesse tragend werden können. Einen wesentlichen Grundzug weist die Drucktheorie allerdings auf: Die Versetzungsbewegung ist -außer bei extrem hohen H-Aktivitäten- für die Rißkeimbildung und für das Rißwachstum von großer Bedeutung. Hierin unterscheidet sich die Drucktheorie ganz wesentlich von der Dekohäsionstheorie, bei der mikroplastische Prozesse wegen des damit verbundenen Spannungsabbaus den Bruch sogar entgegenwirken sollten.

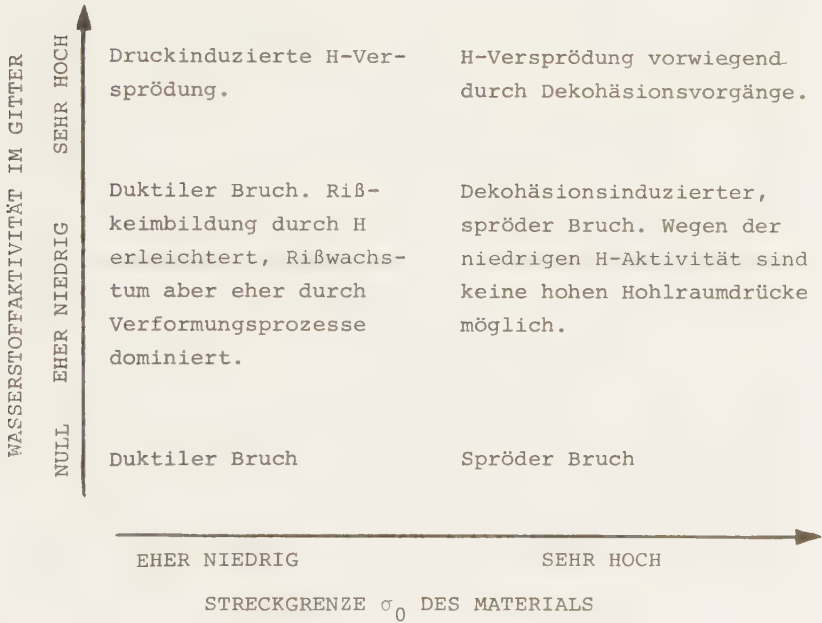
An dieser Stelle sei noch auf die Theorie der Wasserstoffversprödung durch erhöhte Verseztungsbeweglichkeit hingewiesen, die von Beacham entwickelt wurde ⁴⁹⁾. Kerngedanke dieser Theorie ist, daß der im Rißspitzenbereich gelöste Wasserstoff die Plastizität erhöht und dadurch das Rißwachstum erleichtert. Allein wegen der Strittigkeit der Auswirkungen des Wasserstoffs auf die Mikroplastizität muß diese Theorie jedoch in Frage gestellt werden (vgl. Abschn. 2.1.2). Berücksichtigt man weiterhin, daß die Drucktheorie von vorneherein Verformungsvorgänge mit einschließt, wird verständlich, wieso Beachams Theorie insgesamt wenig Unterstützung gefunden hat ²⁵⁾.

Betrachtet man die Kinetik der druckinduzierten Wasserstoffversprödung, so erkennt man, daß die einzelnen Teilschritte ebenso vielschichtig und quantitativ schwer erfaßbar sind wie beim dekohäsionsinduzierten Bruchvorgang.

Zu Beginn dieses Kapitels wurde festgestellt, daß die verschiedenen Modellansätze nicht als einander ausschließend zu betrachten sind, sondern konkurrierend. Wie durch die jeweiligen Gegebenheiten der Bruchmechanismus in etwa gesteuert wird, soll daher zum Abschluß des Kapitels durch ein Schema verdeutlicht werden (Tabelle 4).

Tabelle 4:

Einfluß der Wasserstoffaktivität a_H im Gitter und der Festigkeit des Werkstoffs auf die Wirksamkeit der verschiedenen Bruchmechanismen (schematisch).



2.3 Kinetik des Rißwachstums

Aus den bisherigen Darlegungen ist bereits hervorgegangen, daß die Kinetik der Wasserstoffversprödung nur schwer quantitativ beschrieben werden kann. Da bei hochfesten Materialien immer mit Rissen oder rißähnlich wirkenden Gitterdefekten gerechnet werden muß, und das Verhalten dieser Risse letztlich über die Verwendbarkeit eines Werkstoffs unter vorgegebenen Bedingungen entscheidet, wird man vor dem Einsatz des Material in betriebsähnlichen Medien prüfen und untersuchen, ab welcher Belastung ein vorhandener Riß stabil oder instabil zu wachsen beginnt. Das interessierende Meßdiagramm enthält daher die Rißwachstumsgeschwindigkeit v als Funktion der Belastung oder genauer als Funktion der herrschenden Spannungsintensität K_I . Man ist nun in der fatalen Lage, daß man eine Kenngröße -die Rißgeschwindigkeit- mißt, zu der man nur schwer einen theoretischen Zugang hat, und zusätzlich diese Kenngröße als Funktion des K_I -Faktors bestimmt, was den Sachverhalt noch wesentlich kompliziert, ist doch die Rißgeschwindigkeit eine Größe der Reaktionskinetik, der K_I -Faktor jedoch eine thermodynamische Größe ¹²¹⁾. Es erhebt sich daher die Frage, inwieweit $v(K_I)$ -Korrelationen überhaupt theoretisch sinnvoll sind.

Neben der praktischen Bedeutung der $v(K_I)$ -Kurven gibt es jedoch noch einen weiteren Grund, weshalb derartige Diagramme bestimmt werden: Es hat sich gezeigt, daß bei einer erstaunlichen Vielfalt von Materialien und in verschiedensten Medien sehr ähnliche Meßdiagramme gefunden werden ¹²²⁾. In Abb. 5 ist dieser typische $v(K_I)$ -Verlauf schematisch skizziert: Rißwachstum setzt erst nach Überschreiten einer Mindestspannungsintensität $K_{I_{SCC}}$ ein und nimmt dann im allgemeinen sehr stark zu (als Bereich I in Abb. 5 gekennzeichnet). An diesen Steilanstieg schließt sich ein von K_I unabhängiger Bereich II an. Bei weiterer Lasterhöhung

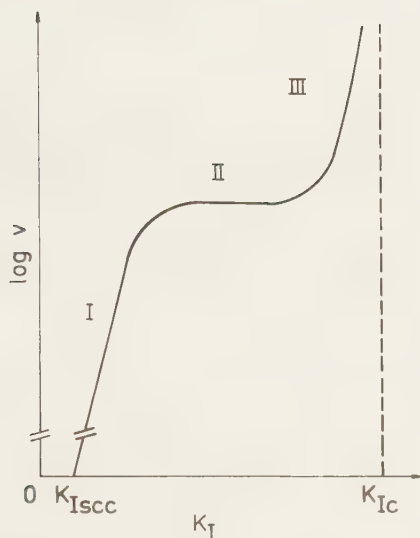


Abb. 5:

Einfluß der Spannungsintensität K_I auf das SpRK-Rißwachstum (schematisch).

steigt die Rißgeschwindigkeit plötzlich erneut steil an, um beim Erreichen des K_{Ic} -Wertes ins unkontrollierte, sehr schnelle Wachstum überzugehen (Bereich III). Bereich I oder III fehlt bisweilen ¹²¹⁾.

$v(K_I)$ -Diagramme der in Abb. 5 schematisch gezeigten Art wurden bei folgenden Legierungen gefunden: Titan ¹²³⁾, Aluminium ¹²⁴⁾, Messing ¹²⁵⁾, Magnesium ⁸⁷⁾, Uran ¹⁸⁴⁾, Zirkon ¹²⁶⁾, Glas ¹²⁷⁾, Keramik ¹²⁸⁾, Epoxid-Harz ¹²⁹⁾, und nicht zuletzt bei Stahl und zwar beim hochfesten martensitischen Stahl ¹³⁰⁾ genauso wie beim sehr duktilen austenitischen Stahl ¹²²⁾ ¹²⁵⁾.

Detaillierte Theorien der $v(K_I)$ -Diagramme im Bereich I liegen nur in Ansätzen vor ¹²¹⁾ ¹³¹⁾. Der Plateaubereich II wird durch die Annahme eines geschwindigkeitsbestimmenden Teilschrittes des SpRK-Vorganges erklärt, der nicht oder nur wenig von der Belastung abhängt. In diesem Zusammenhang werden z.B. Transportvorgänge in der den Riß erfüllenden

Lösung als geschwindigkeitsbestimmend vermutet ¹³²⁾, oder anodische Auflösungsvorgänge im Rißspitzenbereich verantwortlich gemacht ¹⁵⁾. Bei einer Versprödung des Werkstoffes durch Wasserstoffaufnahme kann natürlich auch die Erzeugungsrate des Wasserstoffs, dessen Übertrittsgeschwindigkeit ins Gitter, oder dessen Diffusionsgeschwindigkeit im Werkstoff das Rißwachstum steuern.

Speziell beim hochfesten Stahl findet man aber neben den zahlreichen Meßdiagrammen mit einem Plateaubereich auch einen linear oder exponentiell von K_I abhängigen Rißgeschwindigkeitsbereich II vor ^{7) 85) 109) 133-138)}. Dieser Effekt kann nicht mit speziellen Umgebungsbedingungen erklärt werden, da die Messungen in verschiedenartigen Medien durchgeführt wurden, wie z.B. in feuchtem Argongas, destilliertem Wasser, 3,5%-iger NaCl-Lösung oder in gesättigter Ca(OH)_2 (pH 12,3), versetzt mit 1% NaCl. Carter vermutet aufgrund seiner Meßergebnisse als bestimmenden Faktor die Festigkeit des Stahls, ohne allerdings näher angeben zu können, wie dieser Parameter aus atomistischer Sicht die Rißgeschwindigkeit zu steuern vermag ¹³⁴⁾. Die Kinetik der wasserstoffinduzierten SpRK hochfester Stähle findet also von Fall zu Fall nach höchst unterschiedlichen Wachstumsgesetzen statt. Die Gründe hierfür sind nicht bekannt.

3. Experimentelles

3.1 Versuchswerkstoff und Materialparameter

Neben der grundsätzlichen Forderung, daß der Versuchswerkstoff gegen Wasserstoffversprödung bzw. SpRK anfällig sein muß, waren weitere Kriterien zu beachten:

- Gute mechanische Bearbeitbarkeit
- Eignung für bruchmechanisch orientierte Untersuchungen (Festigkeit, Sprödigkeit)
- Temperaturunempfindlichkeit der mechanischen Kennwerte K_{IC} und σ_0 , um eventuell auch Untersuchungen in wäßrigen Lösungen bis zur Siedetemperatur durchführen zu können.
- Verfügbarkeit. Da für Bruchmechanik-Proben relativ viel Material benötigt wird, mußte es sich um eine handelsübliche Legierung handeln.

Die Wahl fiel auf den niedriglegierten Kaltarbeitsstahl 90 Mn V 8 (nach DIN 17006), Werkstoffnr. 1.2842. Die chemische Zusammensetzung und die wesentlichen mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle 5 aufgeführt. Der Stahl wird

Tabelle 5:

Chemische Zusammensetzung des verwendeten Werkstoffs in Gewichtsprozent und mechanische Eigenschaften nach verschiedenen Anlaßbehandlungen.

C	Mn	Cr	Si	V	P	S	Fe
0,89	2,06	0,32	0,24	0,08	0,014	0,008	Rest

Rockwellhärte	Streckgrenze	Bruchzähigkeit
50 HRC	1530 MN/m ²	27 MN/m ¹⁵
60 HRC	1890 MN/m ²	21 MN/m ¹⁵
64 HRC	2450 MN/m ²	19 MN/m ¹⁵

vor allem für Schnitt- und Meßwerkzeuge verwendet und ist in den verschiedensten Abmessungen erhältlich. Das Material ist weichgeglüht gut bearbeitbar und kann nach der Bearbeitung gehärtet werden. 90 Mn V 8 besitzt hervorragende Härtungseigenschaften bei hoher Maßhaltigkeit. Greulich berichtet von voller Durchhärtung im Kern bei Proben mit Durchmessern von über 40 mm¹³⁹⁾. Bruchzähigkeit und Streckgrenze können durch die Wärmebehandlung "nach Wunsch" eingestellt werden, beide Werte hängen bis ca. 150 °C nur schwach von der Temperatur ab¹⁴⁰⁾. Die Proben wurden zur Wärmebehandlung in eine Härterei gegeben und dort folgend gehärtet: Vorwärmen bei 500 °C im Warmluftofen, Glühen im Salzbad bei 790-820 °C, Abschrecken im Warmbad auf 160-180 °C. Je nach gewünschter Endfestigkeit wurden die Proben anschließend im Temperaturbereich zwischen 180 und 420 °C 1 Stunde im Warmbad angelassen.

In Abb. 6 sind Gefügeaufnahmen des Stahles im weichgeglühten Anlieferungszustand und im gehärteten Zustand gezeigt. Anhand Abb. 6a kann die mittlere Korngröße des Gefüges überschlägig ausgemessen werden, sie liegt bei ungefähr 15 µm.

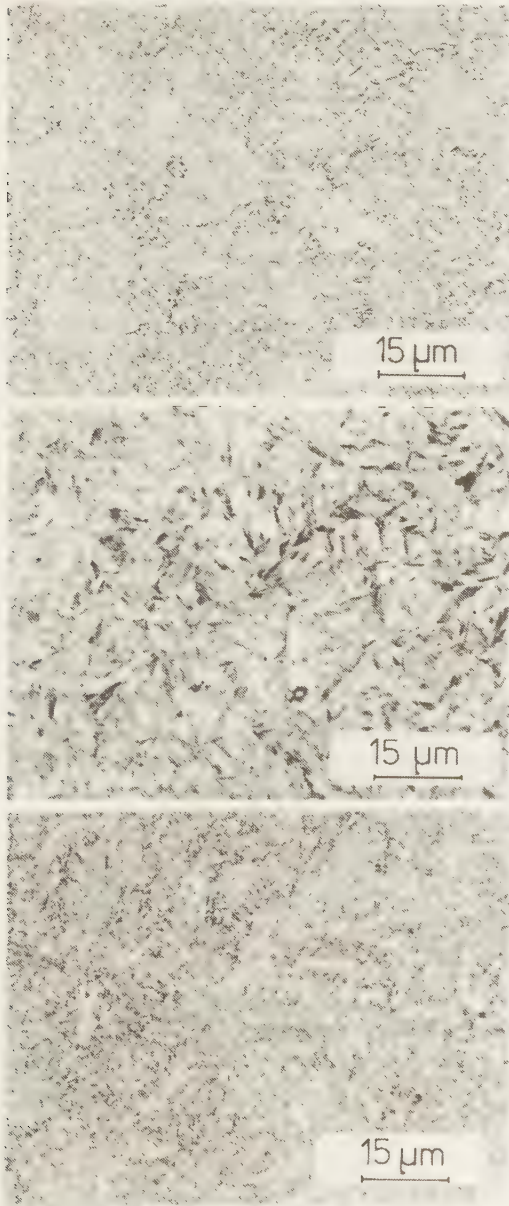
Die elastischen Konstanten des Stahles wurden experimentell nach dem sog. Förster-Verfahren ermittelt¹⁴¹⁾: Ein prismatischer Stab wird zu erzwungenen Schwingungen angeregt und das Resonanzspektrum bestimmt. Die Resonanzfrequenzen hängen unter anderem von der Steifigkeit des Materials und somit von den elastischen Konstanten ab. Aufgrund des Resonanzspektrums wurden die folgenden Werte ermittelt: ⁺⁾

Elastizitätsmodul	$E = 200,3 \pm 2,0 \text{ GN/m}^2$
Schubmodul	$G = 78,4 \pm 0,06 \text{ GN/m}^2$
Poissonzahl	$\nu = 0,28 \pm 0,01$

⁺⁾ Herrn Dr. W. Grellner sei für die Durchführung der Messung herzlich gedankt.

Abb. 6:

Gefüge des Stahles 90 Mn V 8, geätzt mit alkoholischer Pikrinsäure.



a:

Anlieferungszustand (weichgeglüht). In der ferritischen Grundmasse sind Zementit- und Karbidkörner eingelagert.

b:

Gehärtet auf eine Festigkeit von 60 HRC. Martensitnadeln, eingelagert in Restaustenit.

c:

Gehärtet auf eine Festigkeit von 50 HRC. Zwischenstufengefüge.

Als mechanische Kennwerte wurden Streckgrenze, Bruchzähigkeit und Rockwellhärte HRC benutzt. Da für routinemäßige Festigkeitskontrollen die Messung der Rockwellhärte am zweckmäßigsten ist, wird im folgenden stets dieser Kennwert zur Charakterisierung der Festigkeit angegeben. Regelmäßige Überprüfungen zeigten übrigens, daß die Proben unterschiedlich genau gehärtet wurden, was sich bei den Versuchen teilweise störend bemerkbar machte. In Tabelle 5 sind Rockwellhärte, Streckgrenze und Bruchzähigkeit für verschiedene Anlaßbehandlungen bereits mit aufgeführt. Die Streckgrenze wurde an Rundzugproben, sog. Proportionalstäben (nach DIN 50 125), bestimmt. Der K_{IC} -Wert wurde entsprechend dem amerikanischen ASTM-Normentwurf ermittelt (siehe z.B. ⁷¹⁾).

3.2 Bruchmechanische Meßmethodik- Probengeometrie, Prüfstand, Eichuntersuchungen

Zur Untersuchung des unterkritischen Rißwachstums wird besonders häufig die sog. DCB-Probe herangezogen ¹⁴²⁾, da unter anderem wegen der großen Länge dieser Proben der wachsende Riß über weite Bereiche hinweg verfolgt werden kann. Dieser Probentyp wurde daher auch in der vorliegenden Arbeit benutzt und ist in Abb. 7 dargestellt. Die Hebelarme der Proben wurden mit angeklebten Verlängerungen versehen, auf deren Vorteile weiter unten eingegangen werden soll. Mit dem benutzten Kleber auf α -Cyanacrylat-Basis (z.B. "Cyanolit", "Cyanoset Typ 1", "K-tels Wunderkleber") können außerordentlich gut haftende Verbindungen hergestellt werden; über die Eigenschaften des Klebers wurde bereits an anderer Stelle berichtet ¹⁴³⁾.

Während für die meisten Bruchmechanik-Probenformen die einzelnen Abmessungen genau nach Vorschrift einzuhalten sind, kann bei der DCB-Probe die Geometrie und die Art der Lasteinleitung weitgehend variiert werden. Die in der vorliegen-

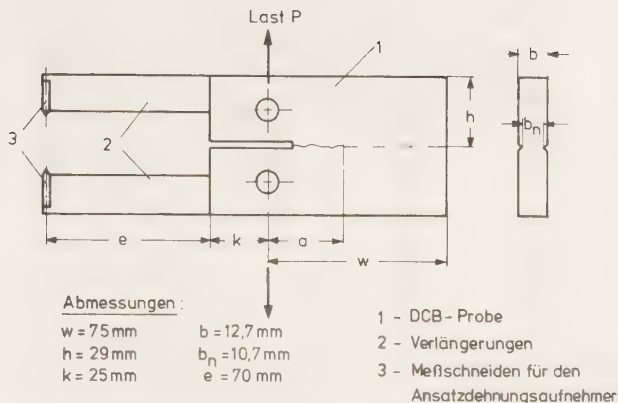


Abb. 7:

Modifizierte DCB-Probe, bestehend aus der Probe 1 und den Verlängerungen 2. Der Ansatzdehnungsaufnehmer wird zwischen den Meßschneiden 3 angebracht.

den Arbeit gewählten Abmessungen können Abb. 7 entnommen werden. Folgende Überlegungen haben zu der gewählten Geometrie geführt:

- Mit zunehmender Länge der Probe neigt der wachsende Riß dazu, die Probenmitte zu verlassen und seitlich herauszulaufen ("arm break off" ¹⁴⁴). Dieser Effekt wird durch die klammernde Wirkung des Ligaments verursacht und ist in Abb. 8 gezeigt. Ist das Ligament sehr steif, so treten hohe Biegespannungen in den Probenarmen auf, der Riß verläßt die Mittelebene. Ist das Ligament sehr nachgiebig, was z.B. bei einer kurzen Probe immer der Fall ist, so übersteigt die Normalspannung im Ligament die Biegespannung in den Armen, der Riß bleibt in der Probenmitte ¹⁴⁴).

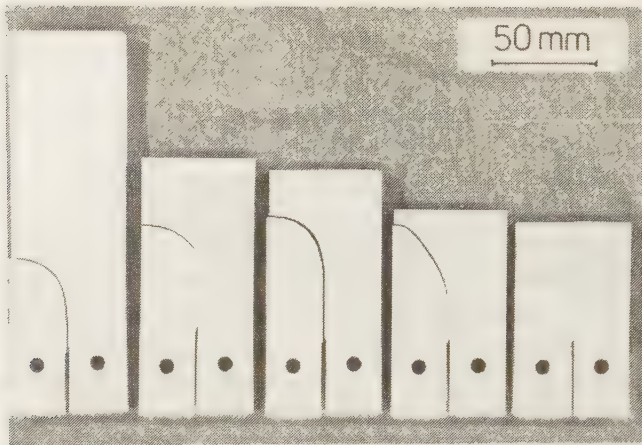


Abb. 8:

Rißverlauf in DCB-Proben unterschiedlicher Länge. Mit zunehmender Probenlänge nimmt die Neigung des Risses zum Verlassen der Mittelebene zu.

- Die zusätzlich seitlich angebrachten Kerben dienen ebenfalls dazu, die Rißausbreitungsebene zu fixieren ("Rißführungskerben").
- Das Verhältnis der Höhe $2h$ der Probe zur Dicke b wurde mit $2h/b \approx 4,6$ sehr groß gewählt, eine Maßnahme, die ebenfalls dem Riß in der Mittelebene fixieren hilft ("hochkant" ist besser als "flachkant") ¹⁴⁴).
- Die Probenhöhe wurde so gewählt, daß aus den Bruchhälften DCB-Proben herausgearbeitet werden können, die der Ausgangsprobe geometrisch ähnlich sind. Bei billigem Material wie dem verwendeten Stahl ist dies sicherlich nicht lohnend, wohl aber bei teuren Werkstoffen, wie z.B. bei einer im Anschluß an diese Arbeit untersuchten Titanlegierung.

Die bruchmechanischen Untersuchungen wurden an einer Ermüdungsprüfmaschine der Firma Rumul durchgeführt, mit der auch statische Belastungsexperimente möglich sind. Die Maximal-

last der Zerreißmaschine beträgt 20 kN. Last- und Dehnungsmessung erfolgen durch eine Lastmeßdose und einen Ansatzdehnungsaufnehmer.

Die vom Hersteller angegebene maximale Auflösung des Wegaufnehmers liegt bei 2,5 µm. Der Aufnehmer wird zwischen zwei Schneiden geklemmt, die an der Probe bzw. an deren Verlängerungen angeschraubt sind (vgl. Abb. 7).

Die statische Belastung wird über einen Nachstellmotor gesteuert, der über eine Spindel auf die Probe wirkt. Die Belastung kann entweder dehnungs- oder lastkontrolliert erfolgen, die Maschine verfügt weiterhin über entsprechende Ein- und Ausgänge zur externen Steuerung und Erfassung der Meßdaten.

Die Bohrungen in den Zuggabeln sind entsprechend den Empfehlungen der ASTM ausgeführt ¹⁴⁵⁾, sind also nicht zylindrisch ausgearbeitet, sondern weisen ebene Flächen auf, um bei Belastung eine räumliche Pressung des Bolzens in der Zuggabel zu vermeiden und eine eher linienartige Flächenpressung zu gewährleisten. Aus demselben Grund wurden Bolzen mit Untermaß benutzt: Bei einem Durchmesser der Bohrungen in den DCB-Proben von 8 mm beträgt der Bolzendurchmesser nur 7,5 mm.

Mit einer extern installierten Datenerfassungsanlage wurden die interessierenden Meßgrößen wie Zeit, Last, Probendehnung und Elektrolysestrom in wählbaren Zeitintervallen abgefragt und auf Lochstreifen gespeichert. Das kürzeste Abfrageintervall ist 4 sec. Die Versuchsauswertung erfolgte rechnergestützt mit entsprechend erstellten Programmen. Der Prüfstand ist zusätzlich mit einem externen Steuergerät versehen, mit welchem die Belastung der Probe als Funktion der Rißtiefe geregelt werden kann. Das Gerät wurde in Zusammenarbeit mit der Zentralen Elektronikwerkstatt der Technischen Fakultät entwickelt und gestattet z.B. Messungen mit kon-

stanter Spannungsintensität. Die Steuerung wurde so allgemein konzipiert, daß nicht nur Material mit anderem E-Modul und in anderer Dicke verwendet werden kann, sondern neben statischen Belastungsversuchen auch Ermüdungs- und Schwingungsrißkorrosionsversuche extern geregelt werden können. Ein Zweikanalschreiber zur Überwachung des Versuchsablaufes ergänzt den Bruchmechanik-Prüfstand, der in Abb. 9 gezeigt ist.

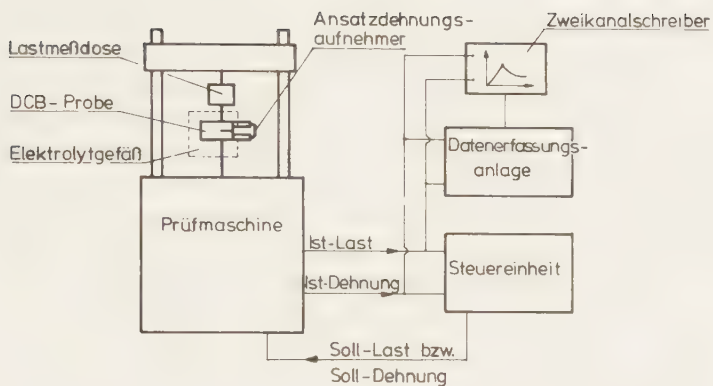
Zur Verfolgung des Rißwachstums wurde das sog. Nachgiebigkeitsverfahren angewandt¹⁴⁶⁾. Dabei wird ausgenutzt, daß das elastische Verhalten angerissener Proben eine eindeutige Funktion der Rißtiefe a ist. Die Nachgiebigkeit $N(a)$ ist folgendermaßen definiert¹⁴⁶⁾:

$$(10) \quad N(a) = \frac{\delta}{P}$$

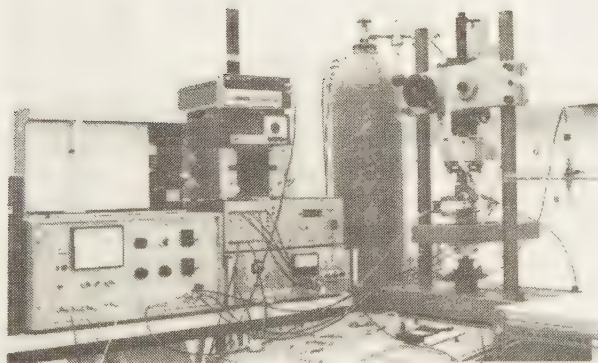
P bezeichnet die wirkende Last, δ die dadurch verursachte elastische Dehnung der Probe.

Da der Bruchmechanik-Prüfstand im Rahmen der Arbeit erst aufgebaut werden mußte, war durch Eichmessungen vorab sicherzustellen, daß das Meßsystem korrekte Daten liefert, die damit ermittelten Nachgiebigkeitswerte also im Einklang mit Literaturdaten stehen.

Die Nachgiebigkeitsfunktion $N(a)$ wird durch die Aufnahme von Belastungsdiagrammen $P(\delta)$ bei verschiedenen Rißtiefen a ermittelt, wobei N die reziproke Steigung der elastischen Geraden darstellt. Die Aufweitung der Probe muß definitionsgemäß zwischen den Angriffspunkten der Last gemessen werden, allerdings kann bei der DCB-Probe statt dessen die Dehnung auch an anderen Punkten längs der Belastungslinie abgenommen werden. Um den Spannungsverlauf in der Probe nicht durch eingeschnittene Gewinde zu verfälschen, wurden die Schnei-



a



b

Abb. 9:

Schemazeichnung (a) und Abbildung (b) des Bruchmechanik-Prüfstandes.

den des Wegaufnehmers im vorliegenden Fall nicht direkt mit Schrauben an der Probe befestigt, sondern an zwei seitlich auf der Probe angeklebten Haltern. Der Riß wurde durch feine tiefe Kerben simuliert, die mit einer Funken-erosionsmaschine eingebracht wurden und deren Radius weniger als 0,3 mm betrug. Untersuchungen zeigen, daß derartig feine Kerben keine Verfälschung der Meßwerte gegenüber Proben mit Rissen verursachen ¹⁴⁷⁾. Bei jeder Kerbtiefe wurden mehrere Last-Aufweitungsdiagramme $P(\delta)$ aufgenommen. Der Verlauf der Belastungsdiagramme $P(\delta)$ war im Rahmen der Meßgenauigkeit linear. Die Kerbtiefe wurde im Lichtmikroskop mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ mm bestimmt (entsprechend $< \pm 1\%$). Jeder Nachgiebigkeitsmeßwert setzt sich aus mindestens 4 Einzelmessungen zusammen, auch hier betrug die Schwankung der Meßwerte weniger als $\pm 1\%$.

An dieser Stelle sei auf die Verlängerungen eingegangen, die zur Messung der Aufweitung an der Stirnseite der DCB-Probe angebracht sind. Diese Verlängerungen wurden aus zwei Gründen verwendet:

- (1) Greift man im SprK-Versuch die Dehnung direkt an der Probe ab, so ist der Wegaufnehmer dem korrosiven Medium ausgesetzt. Benutzt man Verlängerungen, so können die auftretenden Dehnungen weitab der Probe, also auch außerhalb der elektrochemischen Meßzelle registriert werden.
- (2) Um das Rißwachstum über einen möglichst großen Bereich hinweg verfolgen zu können. Bei geringen Rißtiefen ändert sich die Nachgiebigkeit beim Rißfortschritt nämlich nur schwach, was bedeutet, daß das Verfahren hier sehr ungenau arbeitet. Zwischen den Endpunkten der Verlängerungen treten aber wesentlich größere Dehnungen und somit auch Dehnungsänderungen auf als zwischen den Angriffspunkten der Last.

Die Verlängerungen wirken also wie ein Dehnungsverstärker, dessen Verstärkung bei geringen Rißtiefen am größten ist und mit wachsendem Riß abnimmt. Dies kann durch einfache geometrische Überlegungen plausibel gemacht werden und ist in Abb. 10 dargestellt.

Die Eichuntersuchungen erstreckten sich daher auf zwei getrennte Meßreihen: Einerseits mußte die wahre Nachgiebigkeitsfunktion $N(a)$ der DCB-Probe bestimmt werden (Probenaufweitung zwischen den Angriffspunkten der Last), andererseits eine Rißtiefe Eichkurve $C(a)$ (Aufweitung zwischen den Probenverlängerungen). Das Ergebnis zeigt Abb. 11. Tatsächlich erhöhen die Verlängerungen die Genauigkeit des

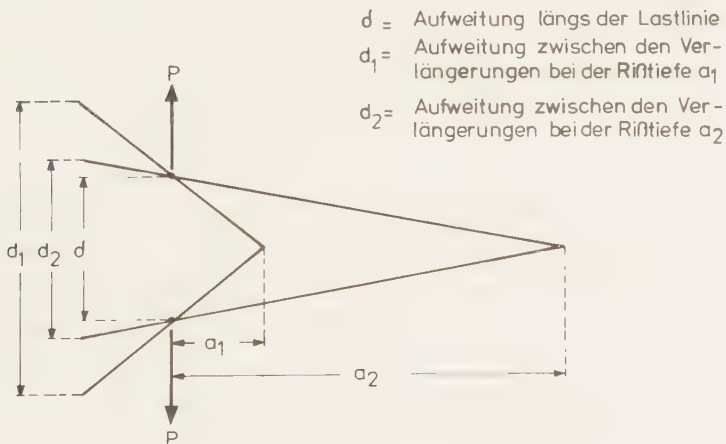


Abb. 10:

Verstärkende Wirkung der Verlängerungen für zwei Rißtiefen a_1 und a_2 . Bei gleicher Aufweitung δ zwischen den Angriffspunkten der Last ist die Dehnung zwischen den Verlängerungen beim kurzen Riß a_1 um den Faktor d_1/d_2 größer als beim tiefen Riß a_2 .

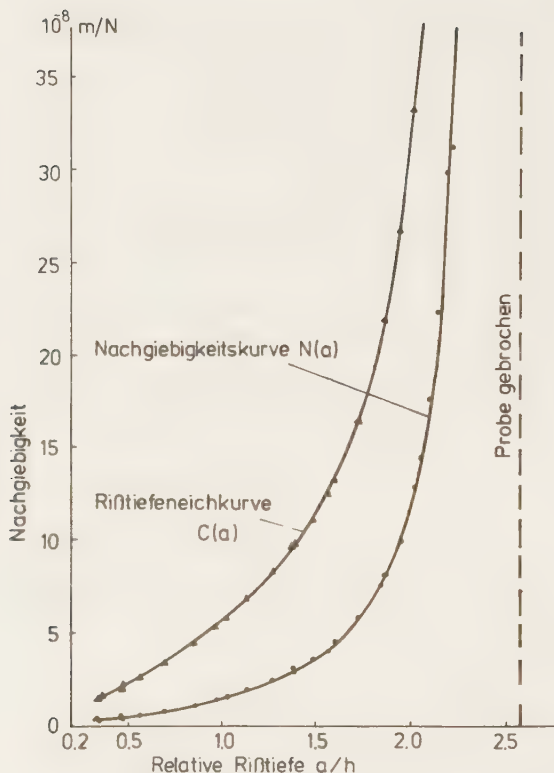


Abb. 11:

Nachgiebigkeitsfunktion $N(a)$ und Rißtiefeneichkurve $C(a)$, ermittelt an DCB-Proben der in der vorliegenden Arbeit gewählten Geometrie.

Nachgiebigkeitsverfahrens ganz wesentlich. Für kleine a/h sind $C(a)$ und vor allem $dC(a)/da$ deutlich größer als die entsprechenden Werte $N(a)$ und $dN(a)/da$. Mit zunehmendem a/h nimmt der Verstärkungseffekt der Verlängerungen ab. Der steile Anstieg von $N(a)$ und $C(a)$ für große a/h spiegelt

die zunehmende Schwächung der Probe durch den Riß wider. Bei $a/h = 2,59$ ist die Probe völlig durchtrennt, $N(a)$ und $C(a)$ gehen gegen Unendlich.

Versuche, die ermittelten Meßwerte $N(a)$ mit der Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate durch ein Polynom n -ten Grades ($n \leq 12$) rechnerisch zu erfassen, schlugen fehl. Das Verfahren versagt vor allem deshalb, weil die eigentlich interessierende Funktion nicht $N(a)$ ist, sondern -wie im folgenden noch gezeigt werden wird- $dN(a)/da$. Beim Differenzieren treten die zahlreichen Extrema, die bei einer Approximation der Meßpunkte durch ein Polynom erhalten werden, deutlich hervor. Statt dessen wurde der steile Anstieg für große a/h durch eine Hyperbelfunktion angenähert. Dieses Vorgehen führte zu wesentlich besseren Ergebnissen, und schließlich wurde ermittelt:

$$(11) \quad N(a) = \frac{1}{E\delta} \left[\frac{100,7}{2,3548 - \left(\frac{a}{h}\right)} + 10,29 \left(\frac{a}{h}\right)^2 - 9,066 \left(\frac{a}{h}\right) - 39,561 \right]$$

Die nach Gl. (11) ermittelten Funktionswerte sind in Abb. 11 durchgezogen eingetragen.

Die Rißtiefeneichkurve $C(a)$ wurde abschnittsweise und in inverser Form $a(C)$ approximiert. Für die einzelnen Intervalle ergab sich:

$$2 \leq C \leq 10:$$

$$a/h = -24,741 \sqrt[8]{C} + 16,471 \sqrt[4]{C} - 1,547 \sqrt{C} + 10,036$$

$$\Delta a = 0,153 \text{ mm}$$

$$10 < C < 20:$$

$$a/h = 14,449 \sqrt[6]{C} - 3,904 \sqrt[3]{C} - 11,361$$

(12)

$$\Delta a = 0,10 \text{ mm}$$

$$20 \leq C \leq 30:$$

$$a/h = 29,28 \sqrt[5]{C} - 22,19 \sqrt[4]{C} + 0,86 \sqrt[3]{C} + 0,323 \sqrt{C} - 8,308$$

$$\Delta a \leq 0,01 \text{ mm}$$

$$30 \leq C \leq 60:$$

$$a/h = 2,229 \sqrt[4]{C} - 0,3546 \sqrt{C} - 1,2643$$

Hierbei ist C in $1,02 \cdot 10^{-2}$ m/MN einzusetzen (entsprechend 10^{-4} mm/kp).

Die an den Nahtstellen zwischen den einzelnen Intervallen auftretenden Unstetigkeiten sind als Δa -Werte mit angegeben. Die nach Gl. (12) ermittelten Funktionswerte $a(C)$ sind ebenfalls in Abb. 11 durchgezogen eingetragen.

Um die Nachgiebigkeitsfunktion $N(a)$ mit Literaturdaten vergleichen zu können, mußte sie gemäß bruchmechanischer Praxis in eine Korrekturfunktion Y überführt werden, die dann mit bekannten Lösungen verglichen werden kann. Im einzelnen gilt:

$$(13) \quad G_I = \frac{P^2}{2b} \cdot \frac{dN(a)}{da}$$

G_I ist die sog. Energiefreisetzungsrates, die mit der Spannungsintensität K_I durch folgende Gleichung verknüpft ist ⁷¹⁾:

$$(14) \quad K_I^2 = G_I \cdot E$$

Gl. (13) eingesetzt in Gl (14) ergibt:

$$(15) \quad K_I = \sqrt{\frac{EP^2}{2b} \cdot \frac{dN(a)}{da}}$$

Gl. (15) gilt für den ebenen Spannungszustand (ESZ) und für Proben ohne seitliche Führungskerbene. Für den ebenen Dehnungszustand (EDZ) und gekerbte Proben muß Gl. (15) um den Faktor

$$\sqrt{\frac{b}{b_n} \cdot \frac{1}{(1-\nu^2)}}$$

erweitert werden, so daß dann gilt:

$$(16) \quad K_I = \sqrt{\frac{P^2}{2b_n} \cdot \frac{E}{1-\nu^2} \cdot \frac{dN(a)}{da}}$$

Da die Nachgiebigkeit $N(a)$ bzw. deren Ableitung dN/da vom Elastizitätsmodul E und der Dicke b der untersuchten

Probe abhängt, wird im allgemeinen eine dimensionslose Form $f(\frac{a}{h})$ vorgezogen, die beide Einflüsse eliminiert. Speziell für die DCB-Probe gilt 144) 147) 148):

$$(17) \quad E \cdot b \cdot N(a) = f\left(\frac{a}{h}\right)$$

Differenzieren von Gl. (17) und Einsetzen in Gl. (16) liefert schließlich:

$$(18) \quad K_I = \frac{P}{\sqrt{b \cdot b_n \cdot h \cdot (1-\nu^2)}} \sqrt{\frac{df\left(\frac{a}{h}\right)}{d\left(\frac{a}{h}\right)}}$$

Daraus ermittelt man für die DCB-Probe als Korrekturfunktion Y 148) 149):

$$(19) \quad Y = \frac{K_I}{P} \sqrt{b \cdot b_n \cdot h \cdot (1-\nu^2)} = \sqrt{\frac{df\left(\frac{a}{h}\right)}{d\left(\frac{a}{h}\right)}}$$

Hierbei ist der Einfluß der seitlichen Führungskerbene berücksichtigt, und der EDZ zugrundegelegt. Beim ESZ (Faktor $1/\sqrt{1-\nu^2}$) und ohne Rißfühlerkerben (Faktor $\sqrt{b/b_n}$) reduziert sich Gl. (19) zu:

$$(20) \quad Y = \frac{K_I \sqrt{b/h}}{P}$$

Differenzieren der ermittelten, in Gl. (11) angegebenen Nachgiebigkeitsfunktion $N(a) \cdot E \cdot b$ und Einsetzen in Gl. (19) liefert die gewünschte Korrekturfunktion Y , die in Tabelle 6 zusammen mit den Ergebnissen anderer Autoren 144) 148-151) aufgeführt ist. Anhand Abb. 12 können die verschiedenen Resultate miteinander verglichen werden. Es ist festzustellen:

Tabelle 6:

Zusammenstellung der für die DCB-Probenform bekannten Korrekturfunktionen Y.

Autoren	Korrekturfunktion Y der DCB-Probe	Gültigkeitsbereich
Srawley und Gross	$Y = 346 \left(\frac{a}{h} + 0,688 \right)$	$\frac{a}{h} \approx \frac{W}{h} - 2$ (ungültig für die vorliegende Probengeometrie)
Wiederhorn et al.	$Y = 3467 \left(\frac{a}{h} + 0,668 \right)$	$1,5 \leq \frac{a}{h} \leq 40$
Mostovoy et al.	$Y = 3464 \sqrt{\left(\frac{a}{h} \right)^2 + 1,2 \left(\frac{a}{h} \right) + 0,693}$	$\frac{a}{h} \approx 0,875$
Speidel	$Y = \sqrt{-94,296 \left(\frac{a}{h} \right)^3 + 342,8325 \left(\frac{a}{h} \right)^2 - 345,114 \left(\frac{a}{h} \right) + 126,0455}$	$0,4 \leq \frac{a}{h} \leq 18$
Eigenes Ergebnis	$Y = 3208 \sqrt{\left(\frac{a}{h} \right) - 0,4405 + \frac{4893}{\left(\frac{a}{h} \right)^2 - 4,71 \left(\frac{a}{h} \right) + 5,545}}$	$0,5 \leq \frac{a}{h} \leq 22$ ($\frac{W}{h} = 2,59$ vorausgesetzt)

(1) Die in der hier vorliegenden Arbeit ermittelte Korrekturfunktion stimmt für kleine relative Rißtiefen a/h gut mit Literaturwerten überein ⁺⁾ .

(2) Der Anwendungsbereich der Korrekturfunktion wird teilweise so strikt eingeschränkt, daß die in Abb. 12 eingezeichneten Kurven für die in der vorliegenden Arbeit gewählten Probenabmessungen eigentlich nicht, oder

⁺⁾ Die Ergebnisse von Speidel ¹⁵¹⁾ weichen insgesamt etwas von den anderen Resultaten ab und werden deshalb in der folgenden Diskussion nicht berücksichtigt. Speidel nähert den gemessenen Nachgiebigkeitsverlauf durch ein Polynom 4.ten Grades an. Beim Differenzieren dieses Polynoms treten Schwierigkeiten auf. Ähnliches wurde ja auch in der vorliegenden Arbeit festgestellt.

erst für größere Rißtiefen hätten eingetragen werden dürfen (vgl. dazu die in Tab. 6 angegebenen Gültigkeitsbereiche). Die trotzdem gute Übereinstimmung für kleine Rißtiefen zeigt deutlich, daß der Gültigkeitsbereich dieser Funktionen wesentlich größer ist, als gemeinhin angenommen wird, und zumindest bereits bei $a/h = 0,5$ beginnt. Andererseits ist leicht verständlich, warum der Gültigkeitsbereich i.a. auf größere Rißtiefen beschränkt wird: Für kleine Rißtiefen ist die Rißtiefenbestimmung aus der Nachgiebigkeit noch recht ungenau, so daß dieser Bereich erst bei einer wesentlich erhöhten Auflösung -wie sie z.B. durch angeklebte Verlängerungen erreicht wird- nutzbar ist.

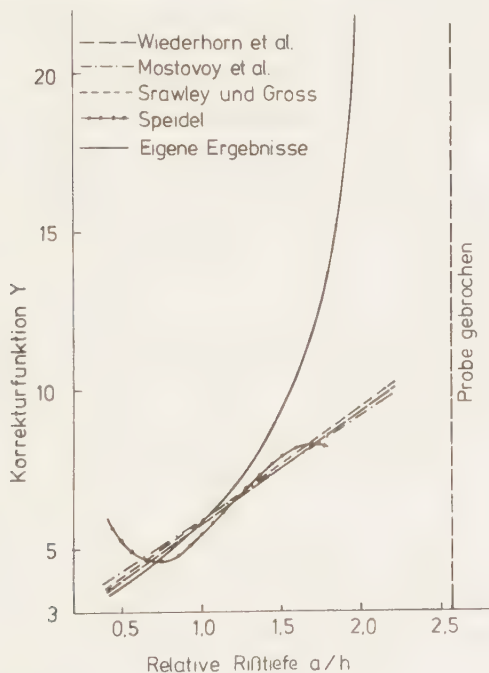


Abb. 12:

Korrekturfunktion Y der DCB-Probe als Funktion der relativen Rißtiefe a/h nach verschiedenen Autoren.

- (3) Die in der hier vorliegenden Arbeit verwendeten DCB-Proben waren wesentlich kürzer, als sonst meist üblich ist. Dies drückt sich in einem steilen Anstieg der Korrekturfunktion Y für Werte $a/h \geq 1$ aus.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse der durchgeführten Nachgiebigkeits- bzw. K_I -Eichung, daß die mit dem erstellten Bruchmechanik-Prüfstand gewonnenen Meßwerte in guter Übereinstimmung mit der Literatur sind, Meßtechnik und Meßsystem also korrekte Daten liefern können.

Abschließend sei kurz das genaue Vorgehen zur Bestimmung der Rißtiefe, der Rißgeschwindigkeit und des K_I -Faktors beschrieben:

Seien $P(t_1)$, $d(t_1)$ und $P(t_2)$, $d(t_2)$ die zum Zeitpunkt t_1 und t_2 registrierten Lasten P bzw. Aufweitungen d zwischen den Probenverlängerungen. Mit Hilfe der Rißtiefeichfunktion $a(C)$ ermittelt man über $C(t) = d(t)/P(t)$ die zugehörigen Riß Tiefen $a(t_1)$ und $a(t_2)$. Die mittlere Rißgeschwindigkeit v im Zeitintervall $\Delta t = t_2 - t_1$ ist dann:

$$(21) \quad v = \frac{a(t_2) - a(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta a}{\Delta t}$$

Den zugehörigen K_I -Faktor erhält man gemäß Gl. (19):

$$(22) \quad K_I = \frac{P(t_1)}{\sqrt{b b_n \cdot h (1 - v^2)}} \cdot Y(a(t_1)).$$

3.3 Analyse der beim Bruchvorgang von den Proben emittierten Schallsignale

Mechanisch belastete Körper emittieren Schallsignale, deren Form, Verteilung und Frequenz Rückschlüsse auf die im Werkstoff ablaufenden Vorgänge ermöglichen. Zwei typische Signalformen werden beobachtet:

- Diskontinuierliche Signale, sog. bursts, die durch große Energiefreisetzungen ausgelöst werden und z.B. typisch für ein intermittiertes Rißwachstum sind ¹⁵¹⁾.
- Kontinuierliche Emissionen, wie sie z.B. durch plastische Verformungsvorgänge hervorgerufen werden ¹⁵¹⁾.

Die Signalform kann daher zu einer Analyse des Rißwachstumsprozesses herangezogen werden. Ist speziell der SpRK-Bruchvorgang mit einer diskontinuierlichen Schallemission verknüpft, so kann auf ein sprungweises Rißwachstum geschlossen werden ^{31) 153)}. Umgekehrt wird bei rein kontinuierlichen Emissionen ein kontinuierliches Rißwachstum angenommen, wie es z.B. durch eine anodische Auflösung des Werkstoffs im Rißspitzenbereich hervorgerufen würde ¹⁵³⁾. Um Informationen über den Ablauf des Bruchvorgangs zu erhalten, wurde die Schallemissionsanalyse auch in der vorliegenden Arbeit eingesetzt.

Die bei der SpRK von den Proben emittierten Schallsignale wurden mit einem Piezokristall registriert, mit 50-70 dB verstärkt und auf einem Oszillographen sichtbar gemacht. Durch Vergleichsexperimente wurde vorab sichergestellt, daß die aufgenommenen Signale eindeutig mit dem Rißwachstum korreliert sind und es sich nicht um Störsignale handelte.

3.4 Elektrochemische Untersuchungsmethoden

Das elektrochemische Verhalten des Stahles wurde durch die Aufnahme von Stromspannungskurven ermittelt. Die in Epoxidharz eingebetteten Proben wurden unmittelbar vor dem Experiment geschliffen, im Ultraschallbad mit Alkohol und anschließend mit destilliertem Wasser gereinigt und sofort nach dem Eintauchen in die Versuchslösung potentiostatisch

polarisiert. Als Gegenelektrode diente ein Platinblech, als Bezugselektrode eine gesättigte Kalomelelektrode. Bei den angegebenen Stromdichten handelt es sich um stationäre oder quasistationär ermittelte Werte, oder -falls sich in 24 Stunden kein stationärer Wert einstellte- um den zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Wert. Längere Versuchszeiten wurden nicht berücksichtigt, da die SpRK-Experimente i.a. nicht länger dauerten.

Für Korrosionsuntersuchungen am belasteten Stahl wurde eine elektrochemische Meßzelle entwickelt, die in Abb. 13 gezeigt ist. Die Zelle besteht im wesentlichen aus zwei seitlich an der DCB-Probe angeklebten U-förmigen Teflonprofilen, die zusätzlich an den Enden miteinander verschraubt sind. Die U-förmigen Vertiefungen stellen den eigentlichen Elektrolytraum dar. Über Zuleitungen aus Silikonkautschukschlauch wird die Elektrolytlösung in der Meßzelle während des Experiments ständig umgepumpt. Die umgewälzte Menge beträgt etwa 0,75 l. O-Ringe dichten die Kontaktfläche zwischen der Probe und der Zelle beweglich ab. Die Gegenelektroden aus Platinblech sind am Boden des Elektrolytraumes der Meßzelle und somit parallel zu den Seitenflächen der DCB-Probe angebracht, um den Abstand zur Rißspitze konstant und möglichst klein zu halten. Die zur Bezugselektrode führende Haber-Luggin-Kapillare wird durch eine Bohrung im Teflonteil von etwa 1 mm Durchmesser realisiert, die genau an der Seitenfläche der DCB-Probe mündet.

Die SpRK-Proben wurden nach dem Härten überschliffen, um den durch die Wärmebehandlung hervorgerufenen geringen Verzug zu beseitigen, im Ultraschallbad erst mit Alkohol, dann mit destilliertem Wasser gereinigt und dann anschließend mit einem Ermüdungsanriß versehen. Wegen einer möglichen Wasserstoffaufnahme wurde darauf verzichtet, den in den Rißführungskerben und im Sägekerb vom Härten her vorhandenen Zunder mit Säure abzubeizen.

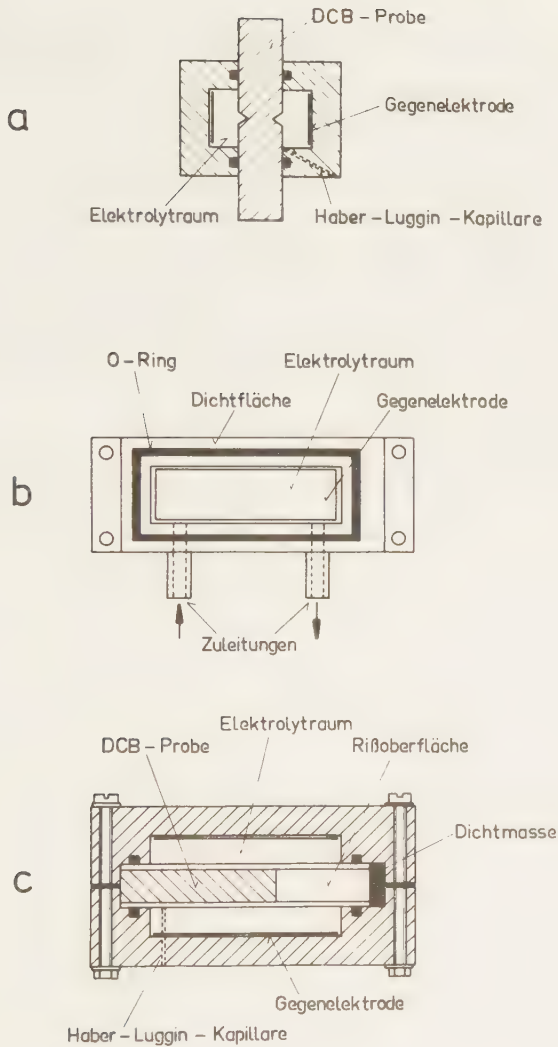


Abb. 13:

Elektrochemische Meßzelle für Korrosionsuntersuchungen an der belasteten DCB-Probe.
a: Querschnitt durch die Meßanordnung.
b: Innenansicht der Meßzelle.
c: Aufsicht.

Für SpRK-Untersuchungen beim Ruhepotential wurde statt der entwickelten Meßzelle eine wesentlich einfachere und bequemere Anordnung gewählt. Die SpRK-Proben wurden in der Rißebene der Probenmitte rundum mit durchsichtigem Klebeband abgedichtet und der Sägekerb mit einer Einwegspritze mit Lösung aufgefüllt. Der Einfluß der Festigkeit auf das Rißwachstumsverhalten wurde z.B. so untersucht. Als Elektrolytlösung wurde in der überwiegenden Zahl der Versuche 0,5 N NaCl benutzt, die eine häufig benutzte Prüflösung für SpRK-Untersuchungen am hochfesten Stahl darstellt. Der pH-Wert der Lösung lag bei 6 bis 7.

4. Ergebnisse

4.1 Elektrochemisches Verhalten des Stahles

In Abb. 14 ist die Summenstrom-Spannungskurve von 90 Mn V 8 in stickstoffgespülter 0,5 N NaCl-Lösung dargestellt. Der Stahl ist in dieser Lösung aktiv, das Ruhepotential liegt bei etwa -535 mV. (Sämtliche Potentialangaben sind auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen). Die Neigung $d\epsilon/d \log |i|$ der Tafelgeraden der kathodischen Wasserstoffabscheidung liegt bei ungefähr -140 mV und stimmt somit in etwa mit dem meist gefundenen Wert von ca. -120 mV ¹⁾ überein. Aus dem Schnittpunkt der beiden Tafelgeraden ermittelt man eine Korrosionsstromdichte i_K in der Größenordnung von 10^{-2} A/m².

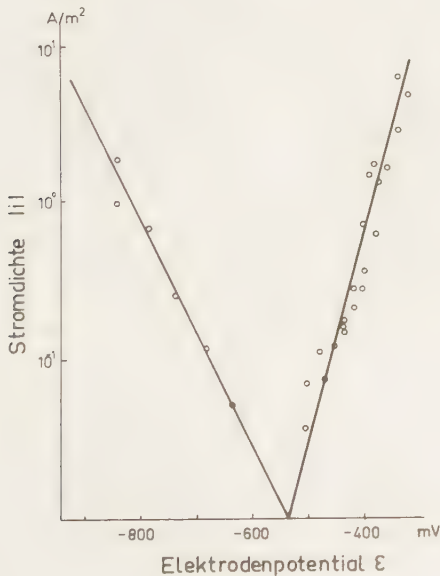


Abb. 14:

Summenstrom-Spannungskurve von 90 Mn V 8 in 0,5 N NaCl, N₂-gespült, pH 6-7, bei Raumtemperatur.

4.2 Analyse des Rißwachstumsprozesses

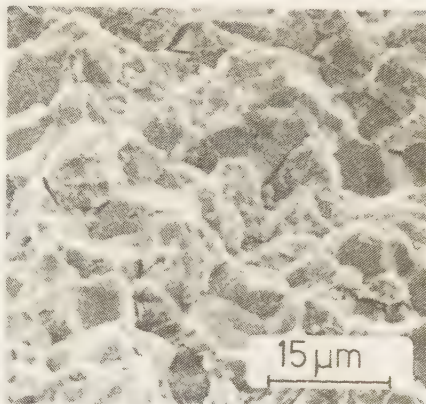
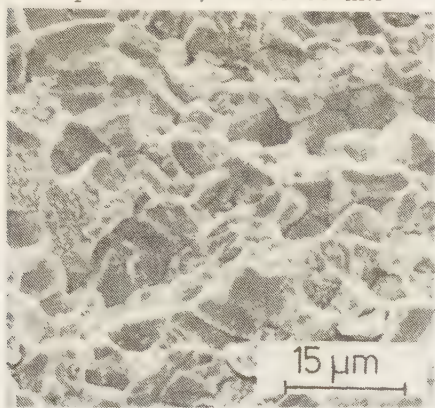
Die fraktografische Analyse der Bruchflächen im Rasterelektronenmikroskop zeigt, daß sich der Spannungskorrosionsriß im Werkstoff längs der vor dem Härten vorhandenen Austenitkorngrenzen ausbreitet. Dies gilt für den gesamten untersuchten Festigkeitsbereich des Stahles von 50 bis 64 HRC und ist in Abb. 15a und b gezeigt. Im Gegensatz hierzu findet der Gewaltbruch bei höherer Festigkeit (60 HRC und mehr) interkristallin und weitgehend spröde statt, bei niedrigeren Festigkeitswerten (50 HRC) jedoch transkristallin und mikroskopisch duktil (Abb. 15c und d). Bei Material der Festigkeit 50 HRC treten bei hoher mechanischer Belastung Sekundärrisse auf, die eine makroskopisch sichtbare Bruchflächenrauhigkeit bewirken (Abb. 15e). Der Bruch erfolgt im übrigen bei der SpRK und an Luft immer makroskopisch spröde und ohne Ausbildung von Scherlippen. Die Rißflanken erscheinen -auch wenn sie im SpRK-Versuch tagelang der Elektrolytlösung ausgesetzt werden- nach dem Bruch blank und unkorrodiert, was auf eine starke O_2 -Verarmung der Lösung im Riß hindeutet.

Die Analyse der bei der SpRK freigesetzten Schallemission ergab diskontinuierliche Signale, das Rißwachstum erfolgt also intermittierend. Bei Material der Festigkeit 50 HRC ist die Schallemission so kräftig, daß kurz vor dem einsetzenden Gewaltbruch ein deutliches Knistern zu vernehmen ist.

SpRK-Risse breiten sich also im Stahl 90 Mn V 8 in Kochsalzlösung intermittierend längs der vor dem Härten vorhandenen Austenitkorngrenzen aus. Die Probenhärte beeinflusst die SpRK-Bruchflächenmorphologie im untersuchten Festigkeitsbereich von 50 bis 64 HRC nicht.

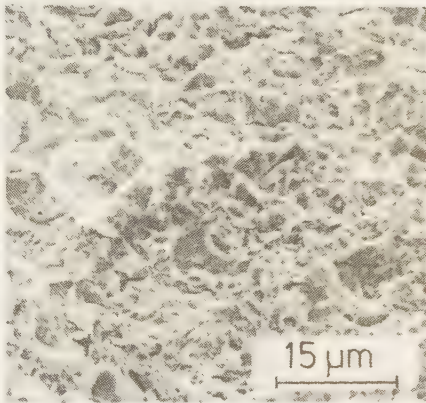
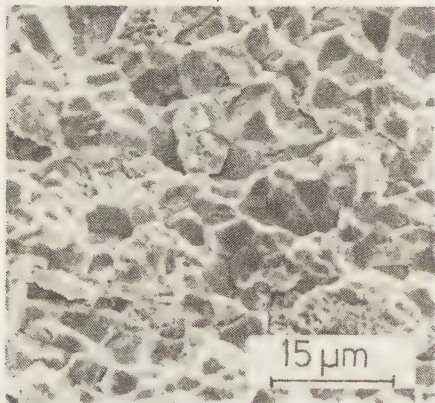
a SpRK-Bruch, Härte 60 HRC - 63 -

b SpRK-Bruch, Härte 50 HRC

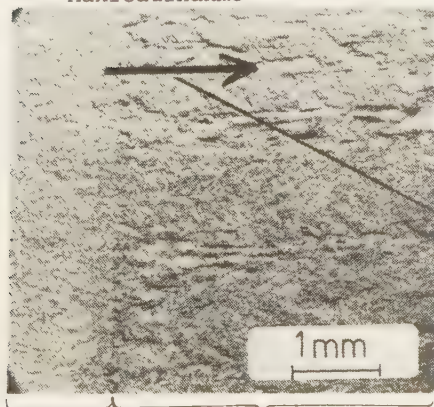


c Gewaltbruch, Härte 60 HRC

d Gewaltbruch, Härte 50 HRC



e SpRK-Bruch, Härte 50 HRC
Makroaufnahme



Rißausbreitungs-
richtung

Abb. 15:

Bruchflächenmorphologie des
Stahles 90 Mn V 8 bei verschie-
denen Festigkeitswerten.

K_I klein

K_I groß

4.3 Einfluß der Materialfestigkeit auf das SpRK- Rißwachstum

Bevor im einzelnen auf Meßergebnisse eingegangen wird, müssen gewisse Unterschiede im Last-Aufweitungs-Diagramm $P(d)$ geschildert werden, die bei den SpRK-Experimenten gegenüber den Eichkurven festgestellt wurden (siehe auch Abb. 16):

- (1) Bei rißbehafteten Proben tritt bei geringen Lasten eine Abweichung vom linear elastischen Verhalten auf, unbelastet liegt eine bleibende Restdehnung d_0 vor. Dieser Effekt ist Material-unspezifisch und wird z.B. auch von Aluminiumlegierungen berichtet¹⁵⁴⁻¹⁵⁷⁾. Ursache ist ein unvollständiges Schließen der Rißufer, welches im wesentlichen auf zwei Gründen beruht: Einerseits fügen sich die Bruchflächen wegen ihrer rauhen Struktur beim Entlasten nicht mehr exakt ineinander. Eventuell klemmen zwischen den Rißflanken Körner, die beim Bruchvorgang herausgelöst worden sind. Andererseits findet an der Rißspitze wegen der hohen lokalen Belastung plastische Verformung statt, die nach Entlastung der Probe ebenfalls eine bleibende Restdehnung hervorrufen kann.
- (2) Bei Stahlproben hoher Festigkeit (60 HRC und mehr) tritt bei längeren statischen Belastungen eine deutliche Parallelverschiebung des Last-Aufweitungs-Diagrammes $P(d)$ auf, die -je nach Rißtiefe- bis zu $d_1 \approx 100 \mu m$ betragen kann (Abb. 16). Da diese Eigenart ausschließlich beim Stahl hoher Festigkeit auftritt, handelt es sich um eine Materialeigenschaft, und nicht um einen Effekt der Meßtechnik. Wahrscheinliche Ursache ist ein anelastisches Verhalten des Stahles: Umso höher die Materialfestigkeit ist, umso niedriger ist die Anlaßtemperatur und umso mehr Kohlenstoff bleibt interstitiell gelöst (bei einer Festigkeit des Stahles von 60-64 HRC

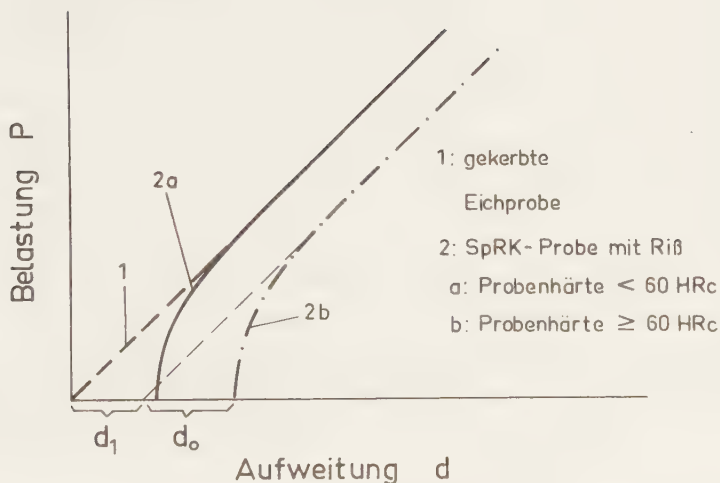


Abb. 16:

Belastungsdiagramm $P(d)$ gekerbter bzw. angerissener Proben (schematisch). Risse bewirken bei geringen Belastungen Abweichungen vom linear elastischen Verhalten. Bei Stahlproben der Festigkeit 60 HRc und mehr verschiebt sich zusätzlich das Belastungsdiagramm im Laufe des Versuchs um z.B. die Strecke d_1 .

liegt die Anlaßtemperatur bei etwa 200 °C). Interstitiell gelöster Kohlenstoff verursacht aber bekanntlich das anelastische Verhalten von Stahl.

Während die bei kleinen Belastungen auftretende Abweichung vom linear elastischen Verhalten meßtechnisch unproblematisch ist, da stets bei höheren Belastungen experimentiert wurde, ist die im Laufe des Versuchs einsetzende anelastische Dehnung der Probenarme höchst unangenehm, da dadurch ein zusätzliches, die Meßergebnisse verfälschendes Rißwachstum vorgetäuscht wird.

Nach gewissen Rißwachstumsintervallen mußte deshalb beim Stahl der Festigkeit 60 und 64 HRC eine Korrektur der Proben-
dehnung vorgenommen werden. Dies geschah durch eine kurz-
zeitige Zwischenentlastung der Proben im SpRK-Experiment
bei gleichzeitiger Aufnahme des Belastungsdiagrammes $P(d)$.
Aus dem Schnittpunkt der elastischen Geraden mit der Ordinate ermittelt man den anelastischen Dehnungsanteil d_1 und kann am Dehnungsmeßinstrument entsprechend korrigieren.
Die Gesamtdauer einer derartigen Korrektur, die im Laufe eines SpRK-Versuches etwa 3-4 mal vorgenommen werden mußte, lag bei weniger als einer Minute. Eine Zwischenentlastung scheint natürlich einen massiven Eingriff in den SpRK-Vorgang darzustellen, ist aber tatsächlich unproblematisch, da das Rißwachstum im Stahl der Festigkeit 60 und 64 HRC spontan und ohne jegliche zeitliche Verzögerung auf die Belastung anspricht. Eine Abschätzung der durch die anelastische Probendehnung hervorgerufenen Beeinflussung der Meßgenauigkeit ergibt einen Fehler in der Größenordnung von etwa zwei bis drei Prozent.

Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß das Rißwachstum im Stahl 90 Mn V8 intermittierend abläuft und diese Diskontinuität sich in einer gewissen Schwankungsbreite der Meßwerte niederschlägt. Die in den $\log v - K_I$ -Diagrammen eingetragenen Meßwerte stellen daher Mittelwerte mehrerer Einzelwerte dar. Die im Prinzip sehr hohe Meßgenauigkeit des Systems mit einem Meßfehler von deutlich weniger als einem Prozent wird daher aufgrund der materialbedingten Eigenheiten des Rißwachstums etwas eingeschränkt. Es sei allerdings betont, daß dies vor allem für den Stahl hoher Festigkeit (60 HRC und mehr) zutrifft, da beim Stahl geringerer Festigkeit kein anelastisches Verhalten feststellbar ist.

4.3.1 Stahl der Härte 50 HRC

In Abb. 17 sind die an verschiedenen SpRK-Proben ermittelten Rißwachstumsraten in einem Diagramm zusammengefaßt. Das $\log v - K_I$ -Diagramm weist den allgemein in der Literatur berichteten Verlauf auf: Einem stark von K_I abhängigen Bereich I schließt sich ein Plateaubereich II an, der sich sogar über den K_{IC} -Wert des Materials hinaus erstreckt. Ein Bereich III fehlt. Die Plateaugeschwindigkeit liegt bei etwa $2 \mu\text{m}/\text{sec}$. Der Kurvenverlauf ist von der Versuchsführung unabhängig, SpRK-Experimente mit konstanter Last (entsprechend einer zeitlich zunehmenden Spannungsintensität) oder konstanter Dehnung (entsprechend einer zeitlich abnehmenden Spannungsintensität) ergeben gleiche Meßwerte.

Durch Zusatzuntersuchungen wurde versucht, weitere Informationen über den Bruchvorgang zu erhalten. Folgende Experimente wurden durchgeführt:

- (1) SpRK-Versuche bei konstantem Spannungsintensitätsfaktor und einer raschen Änderung des Belastungsniveaus von einem

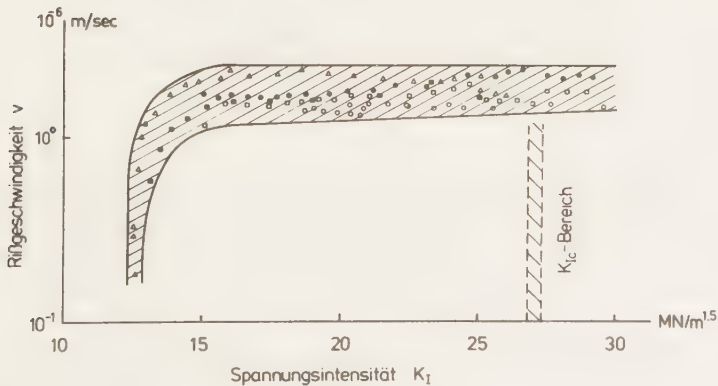


Abb. 17:

Rißgeschwindigkeit v in Abhängigkeit vom Spannungsintensitätsfaktor K_I . 90 Mn V 8 der Festigkeit 50 HRC in 0,5N NaCl.

hohen Wert auf einen niederen und umgekehrt. Das Ergebnis zeigt Abb. 18. Ein teilweises Entlasten führt zu einem zeitweiligen Rißstillstand. Nach einigen Minuten beginnt der Riß wieder zu wachsen, vorausgesetzt, die wirkende, reduzierte Spannungsintensität ist nicht zu klein. Eine rasche Lasterhöhung führt zu keinem signifikanten Effekt.

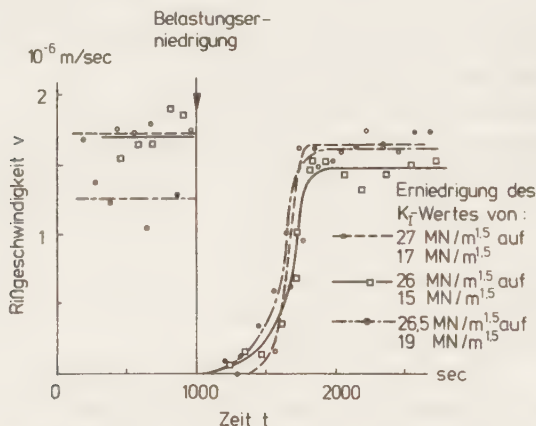


Abb. 18:

Zeitlicher Verlauf des Rißwachstums bei einer Teilentlastung der Probe während des SPRK-Experiments. Zur Zeit $t=1000$ sec wird der konstant eingestellte K_I -Wert reduziert. 90 Mn V 8 der Festigkeit 50 HRC in 0,5N NaCl.

Der zeitweilige Rißstillstand nach einer Teilentlastung der Probe wird durch Rißverzweigung hervorgerufen, die bei der vorher herrschenden hohen Belastung auftritt. Dies ist in Übereinstimmung mit dem oben getroffenen fraktografischen Befund von zahlreichen Sekundärrissen, die beim Stahl dieser Festigkeit bei hohen K_I -Faktoren auftreten. Die Rißverzweigung macht das unterkritische Rißwachstum bei K_I -Werten oberhalb K_{IC} und den fehlenden Bereich III des

log v - K_I -Diagrammes verständlich: Mehrfachrisse entlasten einander, so daß statt der unter Zugrundelegung eines einzigen Risses nominell errechneten Spannungsintensität $K_I > K_{IC}$ tatsächlich an mehreren Rißspitzen effektive Spannungsintensitäten $K_I < K_{IC}$ herrschen⁸⁷⁾. Entsteht nun während der Rißausbreitung zufällig eine Konfiguration mit einem spannungsmäßig bevorzugten Riß, so wirkt auf diesen plötzlich eine Spannungsintensität $K_I > K_{IC}$, und das Rißwachstum muß sofort in den Gewaltbruch umschlagen. Außerdem beweist die Rißverzweigung, daß das Rißwachstum vom K_I -Faktor tatsächlich unabhängig ist (darauf wurde bereits im Kap. 2.1.3 "Bruchmechanische Gesichtspunkte" hingewiesen).

- (2) Die Rißinkubationszeit, i.e. der Zeitraum zwischen Belastung der angerissenen Probe im SpRK-Versuch und dem stationären Wachsen des Risses, wurde durch Belastung der DCB-Proben mit konstanter, aber unterschiedlich hoher Spannungsintensität untersucht. Abb. 19 kann entnommen werden, daß das Rißwachstum im Stahl tatsächlich zeitlich verzögert einsetzt. Dieser Effekt, der auch aus der Literatur bekannt ist¹⁵⁸⁾, tritt allerdings nur bei der Erstbelastung im SpRK-Experiment auf. Der Rißinkubationsvorgang ist von der Höhe der wirkenden Spannungsintensität unabhängig und wird auch nicht durch eine Vorkorrosion der unbelasteten Probe in der Elektrolytlösung verkürzt.

Das Experiment zeigt, daß eine mechanische Belastung für den Rißinkubationsprozeß notwendig ist, ohne allerdings dessen Geschwindigkeit zu beeinflussen.

- (3) Das Ergebnis der Rißinkubationsexperimente gab Anlaß zu der genau umgekehrten Fragestellung. Wie reagiert der wachsende Riß, wenn die Elektrolytlösung plötzlich entfernt wird (Rißretardationsexperiment)? Durch ein Ausblasen des Risses mit Preßluft wurde versucht, diesen Vorgang experimentell zu realisieren.

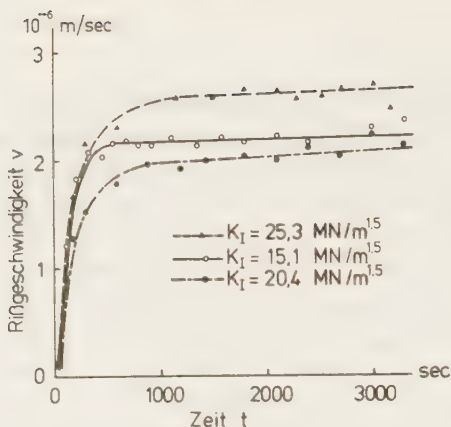


Abb. 19:

Zeitlicher Verlauf des Rißwachstums unmittelbar nach Belastung der Probe im SpRK-Versuch. Die wirkende Spannungsintensität wird während des Experiments konstant gehalten. 90 Mn V 8 der Festigkeit 50 HRC in 0,5N NaCl.

Das Verfahren an sich erscheint nicht sehr exakt und wird eigentlich nur durch die Konsistenz der Meßergebnisse mit den anderen Resultaten gerechtfertigt. Man mißt in Abhängigkeit von der Festigkeit des Stahles unterschiedliche Laufwege des Risses vom Zeitpunkt des Ausblasens an (z.B. 4 mm gegenüber 1 mm), und auch der Zeitraum bis zum Stillstand ist nicht einheitlich, sondern liegt zwischen 400 und 2000 sec.

Die Reaktion des wachsenden Risses auf die Entfernung der Lösung ist in Abb. 20 dargestellt. Der Riß breitet sich nach der Entfernung der Elektrolytlösung noch etwa 15 min lang aus und wächst dabei um ca. 1 mm, ehe er völlig arretiert wird. Der Prozeß ist vom K_I -Faktor unabhängig. Das Rißwachstum reagiert bei Retardationsversuchen also ähnlich zeitlich verzögert wie bei Rißinkubationsexperimenten. Beide Vorgänge dauern auch ungefähr gleich lang.

Die folgenden Schlüsse können aus den SpRK-Experimenten gezogen werden:

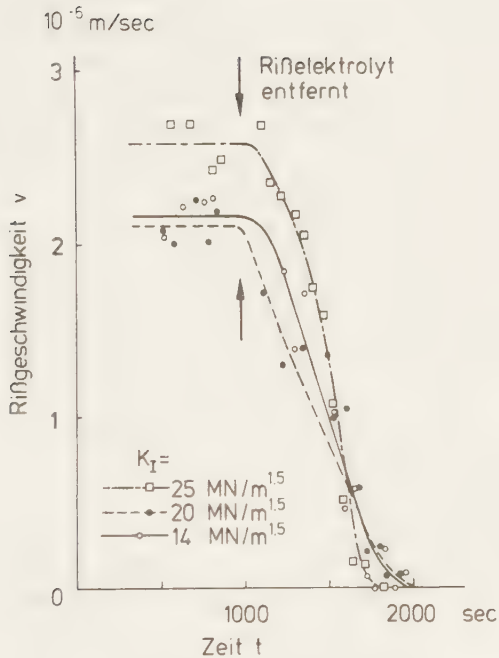


Abb. 20:

Zeitliche Reaktion des Rißwachstums auf ein rasches Entfernen der Elektrolytlösung bei konstantem Spannungsintensitätsfaktor. 90 Mn V 8 der Festigkeit 50 HRC in 0,5 N NaCl.

- Das Rißwachstumsverhalten im Stahl der Festigkeit 50 HRC wird nicht durch den K_I -Faktor gesteuert. Spannungen sind zwar notwendig für den Bruchvorgang, sie beeinflussen jedoch nicht die Kinetik des Rißwachstums (vom Bereich I der $\log v - K_I$ -Kurve natürlich abgesehen).
- Rißinkubation und -retardation lassen vermuten, daß das Bruchereignis nicht direkt an den Rißflanken stattfindet, sondern im Werkstoff ablaufende Prozesse den Bruch steuern. Setzt man im Vorgriff auf die folgenden Ergebnisse als

Schadensursache eine Versprödung des Stahls durch die Aufnahme von Korrosionswasserstoff voraus, so kann dies präziser formuliert werden: Rißwachstum kann erst einsetzen, wenn der Werkstoff hinreichend Wasserstoff aufgenommen hat. Entsprechend wirkt sich die Entfernung der Lösung (und somit der "Wasserstoffquelle") zeitlich verzögert auf das Rißwachstum aus.⁺⁾

- Die Vorkorrosion der ungespannten SprK-Probe verkürzt die Inkubationszeit nicht, was darauf hindeutet, daß der Stahl in Kochsalzlösung beim Ruhepotential nur in gespanntem Zustand spürbar Wasserstoff aufnimmt, ein Effekt, der ja durchaus im Einklang mit der Literatur stünde (vgl. Adsorption⁹⁴⁾ und Permeation in Abhängigkeit von der Spannung, Kap. 2.1.3).
- Das zusätzliche Wachstum des getrockneten Risses um etwa einen Millimeter weist auf eine gewisse autokatalytische Wirkung des Wasserstoffs hin. Würde der Wasserstoff nämlich beim Bruchvorgang völlig verbraucht, also z.B. in die Luft freigesetzt, oder in Mikroporen etc. abgeschieden, oder an Wasserstoffsinken adsorbiert, so wären derartig weite Rißwege ohne eine Nachlieferung von Wasserstoff sicherlich nicht möglich.

4.3.2 Stahl der Härte 60 HRC

Steigert man die Festigkeit des Stahles von 50 auf 60 HRC, so ändern sich dessen SprK-Eigenschaften ganz erheblich. Die

⁺⁾ Die experimentellen Ergebnisse der hier vorliegenden Arbeit belegen sämtlich die Bedeutung von Korrosionswasserstoff für den Bruchvorgang. Die aus den einzelnen Versuchen unmittelbar folgenden Konsequenzen werden deshalb stets im Hinblick auf einen wasserstoffinduzierten Bruchvorgang erörtert.

Rißausbreitungsgeschwindigkeit nimmt bis zum 50-fachen des am Stahl der Härte 50 HRC ermittelten Wertes zu, zusätzlich weicht der Plateaubereich II einem exponentiellen Anstieg von v mit K_I (Abb. 21a und b). Bei den Versuchen mit konstanter Last (Abb. 21a) deutet sich ein Bereich III an, der allerdings wegen der außerordentlich hohen Rißgeschwindigkeit ($\geq 100 \mu\text{m/sec}$) mit der vorhandenen Meßmimik nur im Ansatz erfaßt werden kann. Nähert man den in der halblogarithmischen Darstellung linearen Anstieg $v(K_I)$ mit der Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate durch eine Gerade an, so erhält man die in Abb. 21 mit aufgeführten Wachstumsgesetze.

Anhand Abb. 22 können die bei verschiedener Versuchsführung gewonnenen $\log v - K_I$ -Kurven miteinander verglichen werden. SpRK-Experimente mit zeitlich steigendem K_I -Faktor ($P=\text{const.}$) bewirken eine deutlich geringere Neigung der Meßkurven im Bereich II als Versuche mit zeitlich fallendem K_I -Faktor ($d=\text{const.}$). Während die Rißgeschwindigkeiten bei kleinen K_I -Faktoren betragsmäßig übereinstimmen, breitet sich der Riß bei hohen K_I -Werten im Versuch mit konstant vorgegebener Probenaufweitung deutlich schneller aus als im Versuch mit konstanter Last. Für dieses Verhalten wurde zunächst der Ermüdungsriß verantwortlich gemacht. Bei SpRK-Untersuchungen mit konstanter Last sollte die Rißspitze wegen der im Laufe des Versuchs wachsenden Spannungsintensität zunehmend stärker plastisch verformt und somit abgestumpft werden. Bei einem SpRK-Versuch mit konstanter Probenaufweitung hingegen liegt zu Versuchsbeginn, also bei hoher Belastung, ein scharfer Ermüdungsriß vor, und entsprechend schnell sollte die SpRK anfänglich ablaufen. Schließt man bei ein und derselben Probe an einen SpRK-Versuch mit konstanter Last einen Versuch mit konstanter Aufweitung an, so kann man den Einfluß des Ermüdungsrisse eliminieren. Abb. 23 zeigt das Ergebnis eines derartigen Versuches. Die unterschiedlichen Neigungen im Bereich II des $\log v - K_I$ -Diagrammes bleiben erhalten.

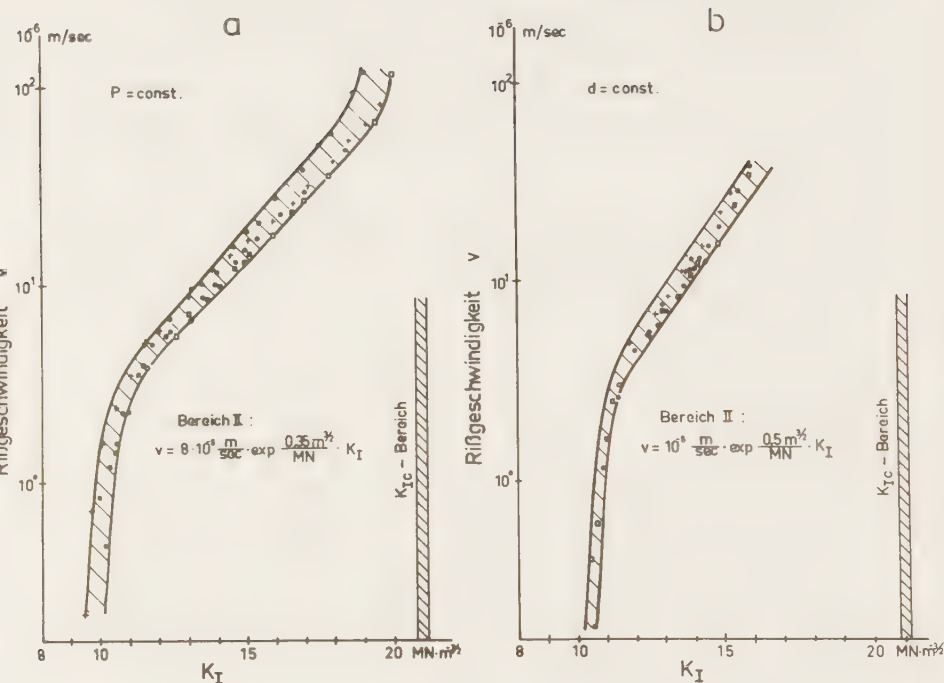


Abb. 21:

Rißgeschwindigkeit v in Abhängigkeit vom Spannungsfaktor K_I bei Versuchen mit konstanter Last (a) und konstanter Aufweitung (b). Die Neigung der Meßkurven im Bereich II ist von der Versuchsführung abhängig. 90 Mn V 8 der Festigkeit 60 HRC in 0,5 N NaCl.

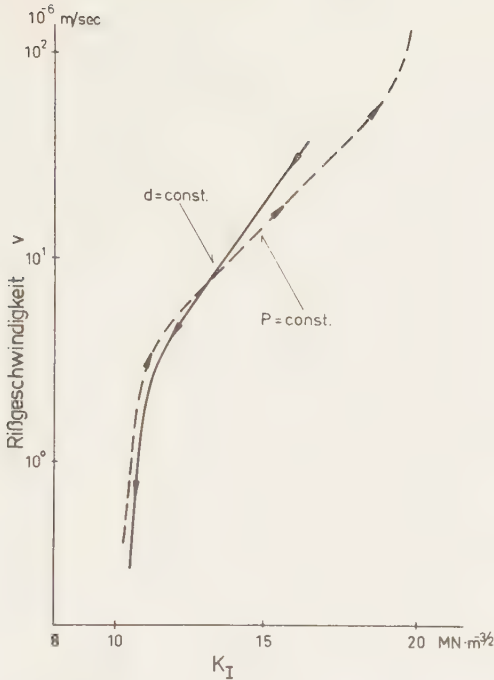


Abb. 22:

Einfluß der Versuchsführung auf das Rißwachstum. Der Spannungsintensitätsfaktor nimmt im Laufe des Versuches entsprechend der Richtung der eingetragenen Pfeile zu oder ab. 90. Mn V 8 der Festigkeit 60 HRC in 0,5 N NaCl.

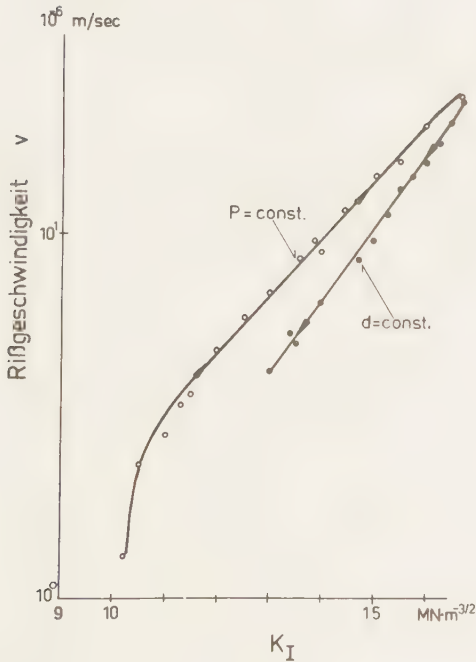


Abb. 23:

Rißwachstum als Funktion der Spannungsintensität bei einem Wechsel der Versuchsführung. Der K_I -Faktor nimmt im Laufe des Versuches entsprechend der Richtung der eingetragenen Pfeile zu oder ab. 90 Mn V 8 der Festigkeit 60 HRC in 0,5 N NaCl.

Zusätzlich wurden Proben, die vorher einem SpRK-Versuch ausgesetzt worden waren, mit hoher Belastungsgeschwindigkeit an Luft zerrissen. Der dabei ermittelte " K_{IC} -Wert" war von der beim SpRK-Test herrschenden Spannungsintensität unabhängig. Beide Experimente zeigen also, daß die unterschiedlichen Neigungen der $\log v - K_I$ -Diagramme nicht auf Reißabstumpfungseffekte zurückgeführt werden können.

Als weitere Ursache wurde vermutet, daß sich vielleicht erst im Laufe des Versuchs im Reißspalt konstante elektrochemische Bedingungen einstellen. Zur Klärung wurden an einer Probe aufeinander folgend zwei SpRK-Versuche mit konstanter Probenaufweitung durchgeführt. Das Experiment ergab eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Meßkurven, so daß also auch eine allmähliche zeitliche Änderung der Elektrolytzusammensetzung ausgeschlossen werden kann. Das Experiment beweist im übrigen ebenfalls, daß der scharfe Ermüdungsriß den Kurvenverlauf nicht beeinflußt. Zu Beginn des ersten Teilversuchs lag nämlich ein Ermüdungsriß vor, beim zweiten jedoch ein SpRK-Riß. Es konnte experimentell also nicht geklärt werden, wieso beim Material hoher Festigkeit die Steigung des Bereiches II von der Versuchsführung abhängt.

Rißinkubationsexperimente zeigen, daß das Rißwachstum bereits beim Belasten der SpRK-Proben einsetzt, also im Rahmen der Meßgenauigkeit spontan erfolgt (siehe Abb. 24). Bereits 20 sec nach Belastungsbeginn konnten im Stahl Rißgeschwindigkeiten von 50 $\mu\text{m}/\text{sec}$ und mehr registriert werden.

Das Entfernen der Elektrolytlösung im Riß führt zu ähnlichen Rißretardationsvorgängen, wie sie bereits am Stahl der Festigkeit 50 HRC gefunden wurden (siehe Abb. 25). Zwei wesentliche Unterschiede sind allerdings festzustellen:

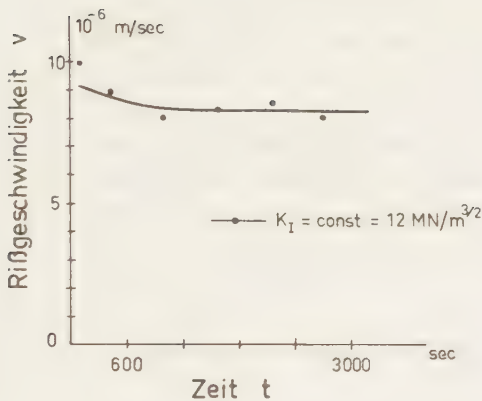


Abb. 24:

Zeitlicher Verlauf des Rißwachstums unmittelbar nach Belastung der Probe im SpRK-Versuch. Die wirkende Spannungsintensität wird während des Experiments konstant gehalten.
90 Mn V 8 der Festigkeit 60 HRC in 0,5 N NaCl.

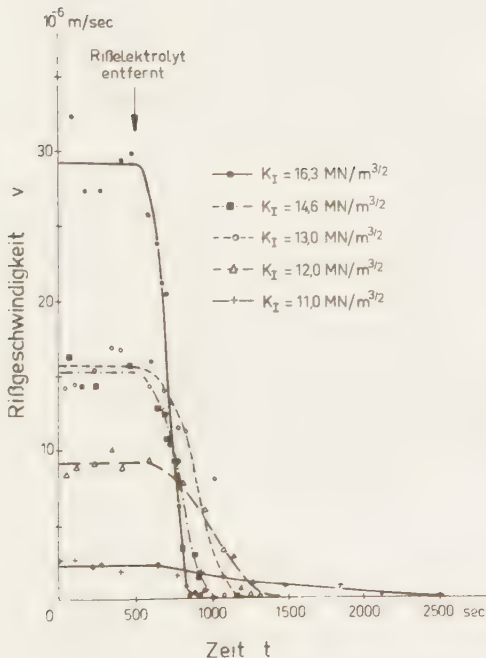


Abb. 25:

Zeitliche Reaktion des Rißwachstums auf ein rasches Entfernen der Elektrolytlösung bei verschiedenen, konstant gehaltenen K_I -Faktoren.
90 Mn V 8 der Festigkeit 60 HRC in 0,5 N NaCl.

- (1) Die Dauer bis zum Rißstillstand hängt von der Belastungshöhe ab und liegt zwischen minimal 300-400 sec ($K_I=16,3 \text{ MN/m}^{3/2}$) und maximal 1500-2000 sec ($K_I=11 \text{ MN/m}^{3/2}$).
- (2) Der Riß pflanzt sich nach dem Entfernen der Lösung im Stahl der Festigkeit 60 HRC wesentlich weiter fort, ehe er zum Erliegen kommt, als im Stahl der Härte 50 HRC (siehe Abb. 26).

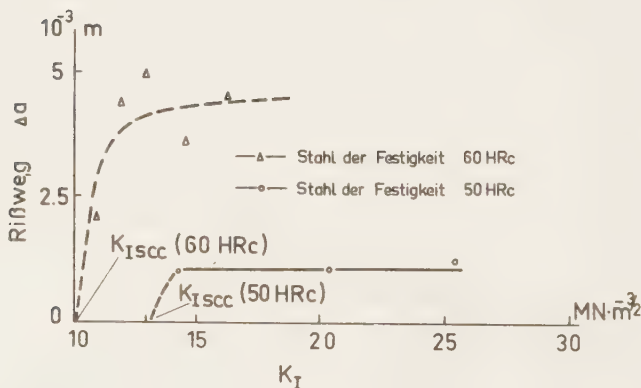


Abb. 26:

Vergleich des zusätzlichen Rißweges Δa , der nach einem raschen Entfernen der Elektrolytlösung bei konstant vorgegebenem K_I -Faktor noch zurückgelegt wird. 90 Mn V 8 der Festigkeit 50 HRC bzw. 60 HRC in 0,5 N NaCl.

Folgende Schlüsse können aus den SpRK-Untersuchungen an Proben der Festigkeit 60 HRC gezogen werden:

- Die Kinetik des Rißwachstums hängt sehr stark vom Spannungsintensitätsfaktor ab.
- Das Fehlen eines Rißinkubationseffektes bei ausgeprägter Rißretardation deutet darauf hin, daß bereits geringste Mengen absorbierten Wasserstoffs genügen, um den Rißvorgang auszulösen, bzw. aufrechtzuerhalten.

4.3.3 Ergänzende Untersuchungen bei anderen Festigkeitswerten

In Abb. 27 sind die bei SpRK-Experimenten an Proben der Festigkeit 64 HRC ermittelten $\log v - K_I$ -Diagramme gezeigt. Anhand Abb. 28 können die bei verschiedener Versuchsführung gewonnenen Kurven miteinander verglichen werden. Der Stahl 90 Mn V 8 verhält sich bei einer Festigkeit von 64 HRC im SpRK-Experiment im wesentlichen genauso wie bei einer Härte von 60 HRC, nur nehmen die Rißgeschwindigkeiten und die Neigung der Meßdiagramme im Bereich II nochmals deutlich zu.

Das Ergebnis ergänzender Messungen an Proben der Härte 52-55 HRC ist in Abb. 29 dargestellt. Die Neigung des $\log v - K_I$ -Diagramms im Bereich II hängt nicht wie beim Stahl der Festigkeit 60 und 64 HRC von der Versuchsführung ab. Dies beweist erneut, daß die bei hohen Festigkeiten auftretenden unterschiedlichen Neigungen nicht durch Verformungsvorgänge im Stahl hervorgerufen werden, da dieser Effekt dann mit der Duktilität des Materials zunehmen müßte.

Die in Abb. 29 gezeigten $\log v - K_I$ -Kurven weisen sämtlich einen Bereich III auf. Ein Fehlen dieses Bereiches, wie dies bei Proben der Festigkeit 50 und 64 HRC festgestellt

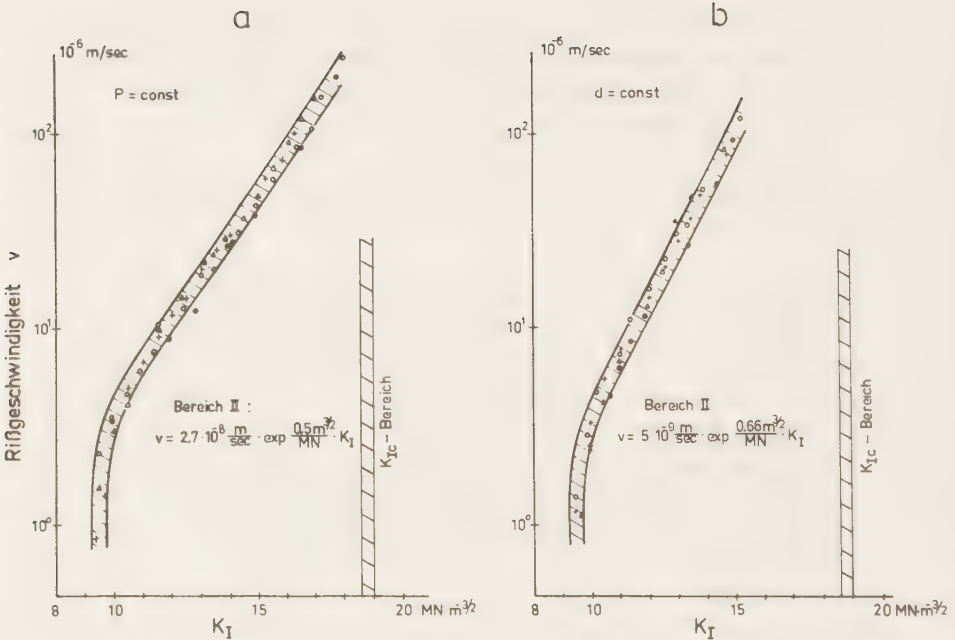


Abb. 27:

Rißgeschwindigkeit v in Abhängigkeit vom K_I -Faktor bei Versuchen mit konstanter Last (a) und konstanter Aufweitung (b). Die Neigung der Meßkurven im Bereich II ist von der Versuchsführung abhängig. 90 Mn V 8 der Festigkeit 64 HRC in 0,5 N NaCl.

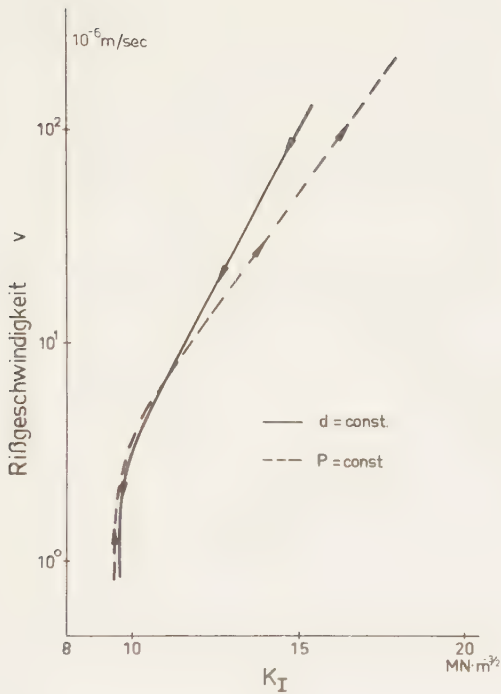


Abb. 28:

Einfluß der Versuchsführung auf das Rißwachstum. Der K_I -Faktor nimmt im Laufe des Versuchs entsprechend der Richtung der eingetragenen Pfeile zu oder ab. 90 Mn V 8 der Festigkeit 64 HRC in 0,5 N NaCl.

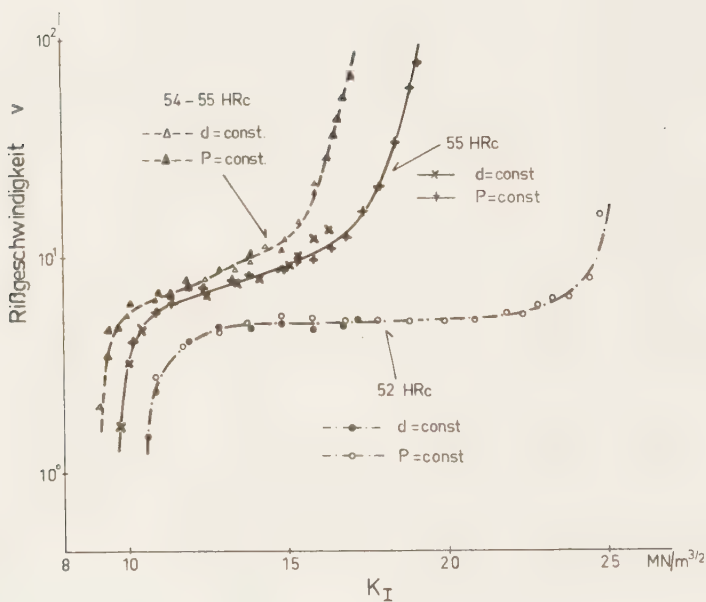


Abb. 29:

Einfluß der Probenfestigkeit auf das Rißwachstumsverhalten.
90 Mn V 8 der Härte 52-55 HRC in 0,5 N NaCl.

wurde, stellt also eine gewisse Ausnahme dar. Beim Stahl der Festigkeit 50 HRC wurde Rißverzweigung als Ursache ermittelt, wogegen beim Stahl der Härte 64 HRC die Rißgeschwindigkeiten im SpRK-Versuch so hoch sind, daß der Bereich III mit der vorhandenen Meßmimik nicht mehr erfaßt werden kann. Dieser Effekt zeigt sich bereits bei Proben der Festigkeit 60 HRC, bei denen ja der Bereich III nur noch im Ansatz registriert werden konnte.

In Abb. 30 sind typische Beispiele von $\log v - K_I$ -Kurven aus dem gesamten untersuchten Festigkeitsbereich von 50

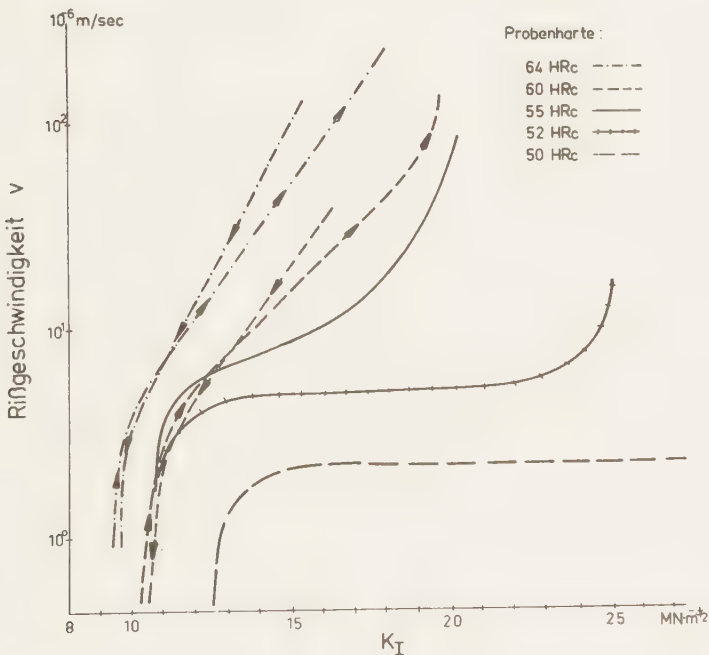


Abb. 30:

Einfluß der Probenfestigkeit auf das Rißwachstumsverhalten. Der K_I -Faktor nimmt im Laufe des Versuchs entsprechend der Richtung der eingetragenen Pfeile zu oder ab. 90 Mn V 8 der Festigkeit 50-64 HRC in 0,5 N NaCl.

bis 64 HRC eingetragen. Die Steigung der Kurven im Bereich II ist eindeutig mit der Festigkeit des Materials verknüpft. Mit wachsender Festigkeit des Stahles beeinflußt der Spannungsintensitätsfaktor zunehmend die Kinetik des Rißwachstums. Dies führt bei hohen Festigkeiten so weit, daß sich sogar die Art der Belastung spürbar im Rißwachstumsverhalten niederschlägt.

4.4 Einfluß elektrochemischer Parameter auf das SpRK-Rißwachstum

4.4.1 Elektrodenpotential

Erste SpRK-Versuche mit kathodisch oder anodisch polarisierten Proben ergaben keinerlei Einfluß des Potentials auf das Rißwachstum. Der Rißspalt ist offensichtlich so eng, daß das vorgegebene Potential nicht bis in den Bereich der Rißspitze durchgreift. Dieser experimentelle Befund gab Anlaß einerseits zu Untersuchungen zum Ohm'schen Potentialabfall im Rißkerb der DCB-Probe, worüber im Anhang berichtet wird, andererseits zu SpRK-Experimenten mit Elektrolytlösungen anderer Zusammensetzung, worauf im folgenden Abschnitt 4.4.2 eingegangen wird. Da aber gerade aus Polarisationsuntersuchungen wertvolle Hinweise auf die Kinetik des Rißwachstums im hochfesten Stahl erhofft wurden, wurde durch verschiedene Maßnahmen versucht, den Potentialdurchgriff in den Riß hinein zu erhöhen. Einerseits wurde die Dicke der DCB-Proben von 12,7 mm auf 8 mm reduziert, und die Tiefe der seitlichen Führungskerben von 1 mm auf 2 mm erhöht. Die Probenbreite im Kerb beträgt dann nur mehr 4 mm gegenüber 10,7 mm bei den vorher benutzten Proben. Die durch die Bruchmechanik vorgeschriebene erforderliche Mindestdicke liegt bei etwa 0,8 mm, wird also bei weitem überschritten. Durch eine Reihe von K_{Ic} -Tests wurde zusätzlich sichergestellt, daß die an dünnen Proben bestimmte Bruchzähigkeit mit dem an Proben der Stärke 10,7 mm ermittelten Wert übereinstimmt.

Andererseits wurde versucht, die Seitenflächen der SpRK-Proben zu isolieren, um den Stahl sehr stark polarisieren zu können, ohne dabei störend hohe Elektrolyseströme an der Probenoberfläche zu erzeugen.

Versuche mit lackierten Proben scheiterten wegen der schlechten Haftung des Lackes im SpRK-Experiment. Bekannt fest haftende Schichten können durch Galvanisieren aufgebracht werden. Die Summenstromspannungskurven verkupfelter, verchromter, verzinkter oder verkadmeter Stahlproben sind in Abb. 31 gezeigt. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß für Polarisationsuntersuchungen verchromte Proben am besten geeignet sind, da an deren Oberflächen sowohl bei anodischer als auch kathodischer Polarisation die geringsten Elektrolyseströme beobachtet werden.

Bei SpRK-Experimenten mit verchromten Proben konnte ein Einfluß des Elektrodenpotentials auf die Rißgeschwindigkeit

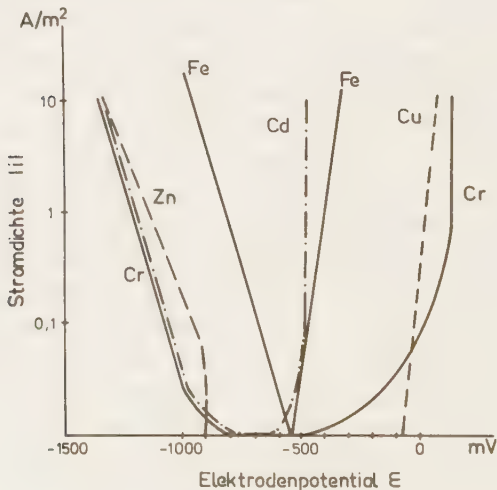


Abb. 31:

Summenstrom-Spannungskurven von galvanisierten Oberflächen des Stahles 90 Mn V 8 in 0,5 N NaCl, pH 6-7, N_2 -gespült.

festgestellt werden. Leider zeigten die Experimente aber auch, daß der Stahl beim Galvanisieren massiv Wasserstoff aufnimmt. Über Bruchversuche an mit Wasserstoff beladenen Proben wird in einem eigenen Abschnitt berichtet, hier sei nur festgehalten, daß in derartigen Proben bei Belastung an Luft ein beträchtliches unterkritisches Rißwachstum auftritt. Der geringe Polarisierungseffekt verlor sich deshalb weitgehend im Streubereich des durch die Wasserstoffaufnahme beim Galvanisieren hervorgerufenen Rißwachstums.

Um den Einfluß des Elektrodenpotentials auf das Rißwachstum nochmals deutlicher herauszuarbeiten, wurde versucht, durch eine Effusionsglühung den beim Galvanisieren aufgenommenen Wasserstoff wieder aus dem Stahl auszutreiben. Aufgenommener Wasserstoff entweicht aus vergütetem Stahl erst völlig bei Temperaturen oberhalb etwa 300-350 °C und Glühdauern von Stunden ²⁸⁾. Da eine derartige Effusionsglühung die Festigkeit des Materials deutlich beeinflußt, wurde die Anlaßbehandlung des Stahles, die bei 420 °C und einer Stunde Dauer erfolgt, gleichzeitig als Effusionsglühung benutzt. Die Proben wurden also gehärtet, galvanisiert und dann erst angelassen. Chrom verhindert wegen seiner ausgezeichneten Zunderseigenschaften zusätzlich ein spürbares Anlaufen der Proben.

Durch diese Probenbehandlung konnte der aufgenommene Wasserstoff weitgehend, aber nicht völlig ausgetrieben werden. Chrom- und auch Kupfer-, Zink- und Kadmiumschichten stellen auf dem Stahlsubstrat eine wirksame Wasserstoffdiffusionsperre dar, die ein völliges Entweichen des Wasserstoffs trotz der erhöhten Temperatur verhindert ^{159) 160)}. Die verchromten und angelassenen Proben mußten deshalb nach dem Einbringen des Ermüdungsrissses an Luft geprüft werden, um an Hand des unterkritischen Rißwachstums auf den verbliebenen Restwasserstoffgehalt im Material schließen zu können. Nur Proben, an denen kein oder nur eingeringfügiges

Rißwachstum ($\approx 0,15 \mu\text{m/sec}$) festgestellt wurde, wurden für Polarisationsexperimente benutzt.

Mit den geschilderten Maßnahmen gelang es schließlich, den Einfluß des Elektrodenpotentials auf das Rißwachstum zumindest qualitativ zu klären. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen: Während des SprK-Versuches, der bei konstanter Spannungsintensität durchgeführt wird, wird jeweils vom Ruhepotentialwert des Stahls entweder auf einen kathodischen oder auf einen anodischen Potentialwert umgeschaltet, und die zeitliche Reaktion des Rißwachstums beobachtet. Die Potentialwerte wurden so gewählt, daß sie entsprechend der Stromspannungskurve des Stahles bei anodischer und kathodischer Polarisation betragsmäßig etwa dieselbe, möglichst hohe Stromdichte hervorrufen. Bei -200 mV bzw. -1170 mV errechnet man durch Extrapolation der Tafelgeraden der anodischen Auflösung des Stahles bzw. der kathodischen Wasserstoffabscheidung am Stahl einen Stromdichtebetrag von etwa 40 mA/cm^2 . Bei den Polarisationsexperimenten wurde deshalb mit diesen beiden Potentialwerten gearbeitet.

In Abb. 32 ist der Einfluß einer anodischen Polarisation der SprK-Probe auf die Rißgeschwindigkeit gezeigt. In Abb. 32a ist der zeitliche Verlauf des Elektrolysestromes dargestellt, Abb. 32b zeigt die Rißgeschwindigkeit als Funktion der Zeit. Die Zeitpunkte des sprunghaften Potentialwechsels vom Ruhepotentialwert $\epsilon_R = -535 \text{ mV}$ auf $\epsilon_A = -200 \text{ mV}$ und zurück sind an der Rißgeschwindigkeitskurve mit Pfeilen markiert.

Es sei zuerst auf den in Abb. 32a gezeigten Strom-Zeit-Verlauf eingegangen. Betrachtet man nach dem Polarisationsexperiment die SprK-Bruchfläche, so findet man einen etwa $0,2 \text{ mm}$ breiten, stark korrodierten Saum längs der seitlichen Führungskerbene. In der Probenmitte erscheinen die Rißflanken weitgehend unkorrodiert. Die Potentialverteilung längs der Rißspitze ist also inhomogen. Der Elektrolysestrom kann deshalb nicht in eine Stromdichte umgerechnet werden.

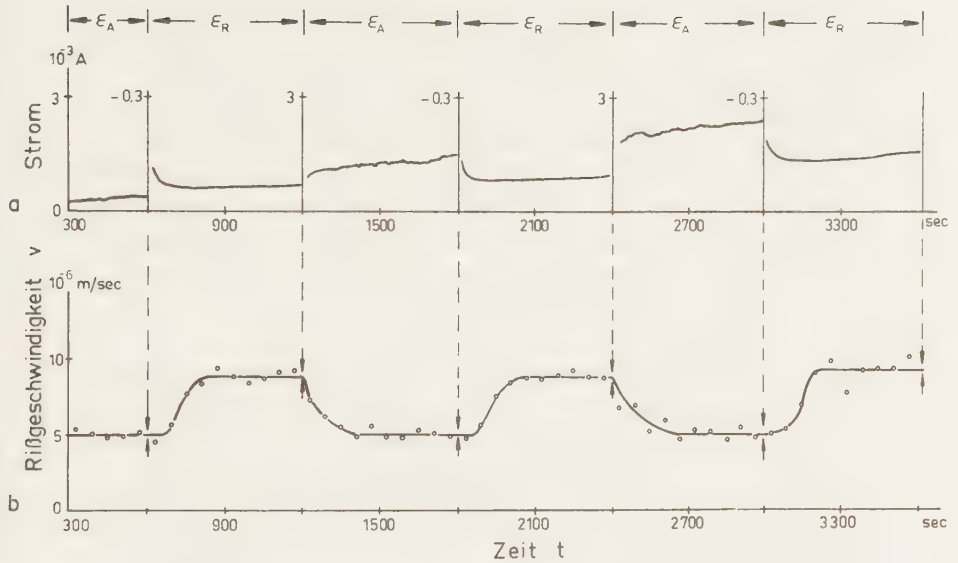


Abb. 32:

Zeitlicher Verlauf des Elektrolysestroms (a) und der Rißgeschwindigkeit (b) bei sprunghaften Wechseln des Elektrodenpotentials von $\epsilon_A = -200 \text{ mV}$ auf $\epsilon_R = -535 \text{ mV}$ und zurück. Die mittleren Rißgeschwindigkeiten sind: $\bar{v} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ m/sec}$ bei ϵ_A , $\bar{v} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ m/sec}$ bei ϵ_R , $\bar{v} = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ m/sec}$ an Luft. Die wirkende Spannungsintensität von $18,1 \text{ MN/m}^{3/2}$ wird während des Versuchs konstant gehalten. 90 Mn V 8 der Festigkeit 50 HRc, verchromt, in 0,5 N NaCl.

Bestimmt man anhand der Summenstrom-Spannungskurve (Abb. 31) den durch die verchromte Oberfläche der Probe fließenden Strom, zieht ihn vom registrierten Gesamtstrom ab, und dividiert den verbleibenden Anteil durch die geometrische Rißfläche, so errechnet man bei anodischer Polarisation eine mittlere Stromdichte im Riß von etwa 1 mA/cm^2 . Nach dem Summenstrom-Spannungsdiagramm des Stahles (Abb. 14) sollte beim Potentialwert $\epsilon_A = -200 \text{ mV}$ aber eine Stromdichte von ca. 40 mA/cm^2 auftreten. Wegen des behinderten Potentialdurchgriffs fließen durch den engen Rißspalt also nur zwei bis drei Prozent des nominell zu erwartenden Stromes.

Bei $\epsilon_R = -535 \text{ mV}$ sollte eigentlich kein Stromfluß beobachtet werden, da der über die verchromte Oberfläche fließende Strom vernachlässigbar klein ist (vgl. Abb. 31). Tatsächlich jedoch werden je nach Rißtiefe Ströme zwischen -60 und $-150 \text{ }\mu\text{A}$ registriert. Dieser Stromfluß wird durch Sauerstoff verursacht, der in der Lösung vorhanden ist. Die Aufnahme von Stromspannungskurven in der SprK-Zelle zeigte nämlich, daß der Luftsauerstoff nur schwer aus der Lösung zu entfernen war. Verursacht wird dies durch die benutzten Silikonkautschuk-Zuleitungen zu der SprK-Meßzelle, die eine hohe Sauerstoffdurchlässigkeit besitzen, aber wegen ihrer hohen Flexibilität als Zuführungen am besten geeignet sind.

Der in Abb. 32b dargestellte zeitliche Verlauf des Rißwachstums weist folgende Merkmale auf:

- (1) Die Rißgeschwindigkeit ist bei anodischer Polarisation erheblich kleiner als beim Ruhepotential.
- (2) Ein Vergleich der mittleren Rißgeschwindigkeit beim Ruhepotential von $9 \text{ }\mu\text{m/sec}$ mit dem Plateauwert der $\log v$ - K_I -Kurve von etwa $2-3 \text{ }\mu\text{m/sec}$ (vgl. Abb. 17) zeigt eine wesentlich höhere SprK-Geschwindigkeit im verchromten Stahl, die durch das Zusammenspiel des vom

Galvanisieren her im Material verbliebenen Wasserstoffs mit dem Korrosionswasserstoff ermöglicht wird.

- (3) Das Rißwachstum reagiert bei einem Potentialwechsel ähnlich zeitlich verzögert, wie dies bereits oben bei Rißinkubations- und -retardationsuntersuchungen festgestellt wurde. Nun bewirkt ja eine Erhöhung des Elektrodenpotentials von -535 mV auf -200 mV eine Abnahme des Bedeckungsgrades der Stahloberfläche an Wasserstoff, der Polarisationswechsel wirkt also in einem gewissen Umfang wie ein Rißtrocknungsexperiment. Die Reaktionszeit, innerhalb derer sich nach der Potentialerhöhung das Rißwachstum auf den neuen, stationären Wert einstellt, ist mit 2-3 min aber wesentlich geringer als bei den oben beschriebenen Rißtrocknungsexperimenten, bei denen eine Zeitdauer von ca. 15 min festgestellt wurde. Bestimmt man jedoch den in der jeweiligen Reaktionszeit zurückgelegten Rißweg, so erhält man mit 1 bzw. 1,5 mm ungefähr gleiche Werte. Die zeitliche Reaktion des Rißwachstums auf eine Potentialerhöhung läßt sich also sinnvoll mit den Rißtrocknungsexperimenten verknüpfen und zeigt, daß der zurückgelegte Rißweg für den "Wasserstoffverbrauch" beim Bruchvorgang verantwortlich zu machen ist, und nicht die Zeit.
- (4) Abb. 32b zeigt, daß das Rißwachstum bei einer Potentialerniedrigung ebenso zeitlich verzögert reagiert, wie dies bereits bei der Erstbelastung einer Probe im SprK-Experiment festgestellt wurde (Rißinkubationsverhalten). Der $v(t)$ -Verlauf stimmt in beiden Fällen ungefähr überein.

Um die Ursache des Rißinkubationsvorganges weiter aufzuklären, wurde eine galvanisierte Probe bei gleichzeitiger anodischer Polarisation im SprK-Experiment belastet. Das Ergebnis zeigt Abb. 33. Die Rißinkubationszeit nimmt sehr stark

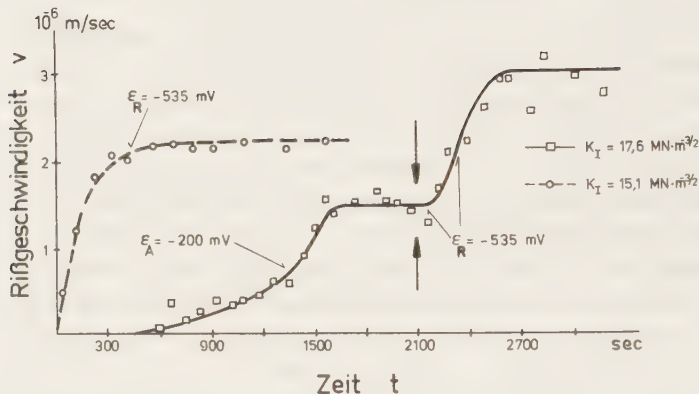


Abb. 33:

Rißinkubationsverhalten einer verchromten Probe (eckige Symbole, durchgezogene Kurve) und einer üblichen, nicht galvanisierten Probe (runde Symbole, gestrichelte Kurve). Bei anodischer Polarisation nimmt die Rißinkubationszeit sehr stark zu. Der K_I -Faktor wird während des Experiments konstant gehalten. 90 Mn V 8 der Festigkeit 50 HRC in 0,5 N NaCl.

zu. Erst nach ca. 1500 sec erreicht das Rißwachstum einen stationären Wert. Die zur Zeit 2100 sec vorgenommene Potentialerniedrigung auf den Wert des Ruhepotentials ist mit einer wesentlich schnelleren Reaktion der Rißgeschwindigkeit verbunden. Zum Vergleich ist das Rißinkubationsverhalten einer nicht galvanisierten Probe eingezeichnet, die beim Ruhepotential belastet worden war. Das Experiment deutet darauf hin, daß der Bedeckungsgrad der Rißflanken an Wasserstoff das Rißinkubationsverhalten steuert und nicht, wie ja prinzipiell auch denkbar wäre, ein Transportvorgang im Werkstoffinneren, da dieser vom Potential unabhängig sein sollte.

Während also eine anodische Polarisierung die SpRK-Geschwindigkeit im hochfesten Stahl deutlich beeinflusst, konnte bei einer kathodischen Polarisierung kein Effekt festgestellt werden. Im Widerspruch hierzu ergaben Experimente mit derselben Meßzelle und demselben Stahl, allerdings unter schwingender Belastung, sehr wohl eine Beeinflussung des Rißwachstums durch kathodische Polarisierung (161) (162). Es wurde festgestellt, daß eine kathodische Polarisierung die Rißgeschwindigkeit erhöht. Berücksichtigt man, daß die Rißflanken der SpRK-Proben inhomogen polarisiert werden und der Potentialdurchgriff in oberflächennahen Bereichen des Risses am wirksamsten ist, so wird klar, daß die dort mit außerordentlich hoher Stromdichte ablaufende Wasserstoffentwicklung zu Gasblasen führt, die den Riß verstopfen. Bei einer schwingenden Belastung werden diese Gasblasen durch die starke Bewegung der Elektrolytlösung aus dem Riß herausgespült.

Folgende Schlüsse können aus den Polarisierungsuntersuchungen am Stahl der Festigkeit 50 HRC gezogen werden:

- Eine anodische Polarisierung der SpRK-Probe senkt die Rißgeschwindigkeit im Stahl. Ergebnisse bei schwingender Belastung lassen darauf schließen, daß eine kathodische Polarisierung der Rißflanken die SpRK-Geschwindigkeit erhöht. Die Potentialabhängigkeit des Bruchvorgangs ist also mit einer Wasserstoffversprödungshypothese im Einklang.
- Die Versuchsergebnisse belegen, daß die für den Bruchvorgang verfügbare Wasserstoffmenge die Geschwindigkeit der Rißausbreitung steuert: Es sei hier insbesondere an das Rißinkubationsverhalten bei anodischer Polarisierung erinnert, aber auch an die hohe Rißgeschwindigkeiten, die im Zusammenspiel von Korrosionswasserstoff und dem vorher beim Galvanisieren aufgenommenen Wasserstoff auftreten.

- Anodische Polarisationswechsel bewirken Rißinkubations- und -retardationsvorgänge, wie sie ähnlich bereits bei der Untersuchung des Festigkeitseinflusses auf die SpRK am Stahl der Härte 50 HRC festgestellt wurden.

Der Einfluß des Elektrodenpotentials auf den Bruchvorgang wurde ausschließlich am Stahl der Festigkeit 50 HRC untersucht. Folgende Überlegungen gaben hierzu Anlaß:

- (1) Die Untersuchung des Festigkeitseinflusses auf die SpRK des Stahles 90 Mn V 8 ergab, daß bei hoher Festigkeit bereits geringfügige Mengen Wasserstoff genügen, um den Bruchvorgang im Stahl auszulösen und zu unterhalten. Wegen des unvollständigen Potentialdurchgriffes, der auch durch ein Verchromen der Proben und durch eine Reduzierung der Probendicke nicht behoben werden konnte, kann aber die Wasserstoffentwicklung nicht in dem Maße unterbunden werden, wie es nötig wäre, um am hochfesten Stahl einen spürbaren Effekt zu erzielen.
- (2) Beim Verchromen nehmen die Proben Wasserstoff auf, der beim Stahl der Festigkeit 50 HRC mit der Anlaßbehandlung bei 420 °C zumindest teilweise wieder ausgetrieben werden kann. Umso höher die Festigkeit des Stahles ist, umso niedriger muß die Anlaßtemperatur gewählt werden. Der Wasserstoffgehalt verchromter Proben nimmt also mit der Festigkeit des Stahles zu. Das dadurch hervorgerufene Rißwachstum überdeckt den Einfluß einer Polarisation sicherlich bei weitem.

4.4.2 Elektrolytzusammensetzung

Da die Potentialabhängigkeit der SpRK des Stahles der Festigkeit 50 HRC nur in beschränktem Umfang experimentell erfaßt werden konnte, wurde versucht, durch eine gezielte Änderung der Zusammensetzung der Elektrolytlösung den Einfluß elek-

trochemischer Parameter auf den Bruchvorgang weiter zu klären. Im einzelnen wurden folgende Lösungen benutzt:

- 1.) 0,5N NaCl/15%-ige Perhydrol
- 2.) 0,5N NaCl/0,5N KMnO_4
- 3.) 0,5N NaCl/250 mg/l NaAsO_2
- 4.) 0,5N NaCl/0,5N NaCOOCH_3 (Acetatpuffer), pH 7,5
- 5.) 0,5N NaCl/Borsäure-, NaOH-, HCl-Gemisch (Boratpuffer),
pH 9
- 6.) Vollentsalztes oder bidestilliertes Wasser

Durch die Zugabe von starken Oxidationsmitteln wie Perhydrol und Kaliumpermanganat wird das Ruhepotential des Stahles zu positiveren Werten verschoben, Lösungszusätze wie 1.) oder 2.) wirken also wie ein "chemischer Potentiostat".

Natriumarsenit ist ein Elektrodengift, da es die Rekombination des auf der Metalloberfläche adsorbierten atomaren Wasserstoffs beeinflusst. Elektrodengifte können je nach Konzentration die Aufnahme von Korrosionswasserstoff fördern oder inhibieren ¹⁶³⁾ und spielen deshalb bei der wasserstoff-induzierten SPRK von Stahl eine wichtige Rolle.

Mit den gepufferten Kochsalzlösungen wurde beabsichtigt, eventuelle Ansäuerungsprozesse im Rißspitzenbereich zu beeinflussen: Wie reagiert das Rißwachstum, wenn mittels Puffer ein konstanter pH-Wert der Lösung vorgegeben wird?

Experimente in vollentsalztem Wasser schließlich sollten erweisen, inwieweit bei der SPRK des hochfesten Stahles 90 Mn V 8 von einem spezifischen elektrochemischen Mechanismus auszugehen ist. Welche Rolle spielt das Anion Cl^- beim Bruch?

SPRK-Experimente mit diesen verschiedenartig zusammengesetzten Lösungen erbrachten ein überraschendes Ergebnis: Das Rißwachstum im Stahl der Festigkeit 50 HRC wird durch Oxidations-

mittel und Puffergemische nicht beeinflußt. In der mit dem Elektrodengift versetzten Lösung ändert sich nur die Reißkubationszeit des Stahles. Das Reißwachstum setzt gegenüber einer Arsenit-freien Lösung um ca. 10 min verzögert ein, ansonsten ist kein Unterschied zum SprK-Verhalten in Kochsalzlösung feststellbar. Nur in destilliertem Wasser zeigt sich ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Darauf wird weiter unten eingegangen.

Vermutlich wird die erstaunliche Stabilität des Reißwachstumsverhaltens des Stahles gegenüber Änderungen in der Elektrolytzusammensetzung durch die speziellen geometrischen Verhältnisse der DCB-Probe hervorgerufen: Im engen Reißspalt ist eine sehr große Metalloberfläche mit einer sehr kleinen Flüssigkeitsmenge in Kontakt. Im Anhang wird das Profil des Risses und das Volumen der Lösung im Reiß überschlägig berechnet. Dividiert man die berechnete Flüssigkeitsmenge durch die geometrische Oberfläche der Reißflanken, so erhält man Flüssigkeitsfilme der Dicke 10-20 μm . Für den direkt an die Reißspitze anschließenden Bereich errechnet man aus der Reißspitzenöffnung eine Dicke des die Reißflanken bedeckenden Flüssigkeitsfilms von etwa 0,5-1 μm . Bei derartigen Verhältnissen werden vermutlich im engen Reiß die der Lösung zugegebenen Zusätze in kurzer Zeit umgesetzt und, da sie durch Diffusion nicht hinreichend schnell nachgeliefert werden können, somit unwirksam. Die einzige Ausnahme stellt bezeichnenderweise das Elektrodengift dar, welches als Katalysator nicht umgesetzt werden sollte, anscheinend aber -eventuell durch Adsorption auf dem Metall- ebenfalls im Reiß verarmt.

In Abb. 34 ist das Ergebnis von SprK-Versuchen an Stahl der Festigkeit 50 HRC in destilliertem Wasser gezeigt. Reißwachstum ist offensichtlich auch in destilliertem Wasser möglich. Ein Vergleich mit der ebenfalls in Abb. 34 eingetragenen, in Kochsalzlösung ermittelten $\log v - K_I$ -Kurve zeigt,

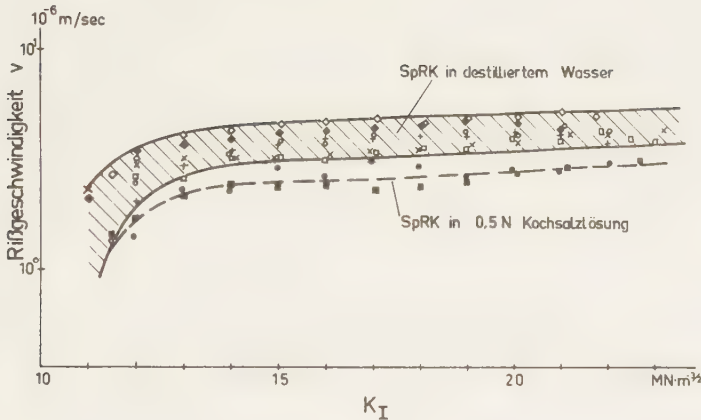


Abb. 34:

Vergleich des Rißwachstums im Stahl 90 Mn V 8 der Festigkeit 50 HRC in destilliertem Wasser und in 0,5N NaCl.

daß die Rißausbreitung in $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ zwar wenig, aber deutlich erkennbar höher ist als in der Kochsalzlösung. Sämtliche Messungen wurden an Proben einer WärmebehandlungschARGE durchgeführt, so daß die um ca. 30-50% höhere Rißgeschwindigkeit in destilliertem Wasser nicht auf eine eventuell leicht unterschiedliche Vorbehandlung der SpRK-Proben zurückgeführt werden kann.

Am Stahl der Festigkeit 60 HRC können keinerlei Unterschiede im Rißwachstumsverhalten in $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ und in 0,5N NaCl festgestellt werden.

Aus den Untersuchungen zum Einfluß der Elektrolytzusammensetzung auf den Bruchvorgang können folgende Schlüsse gezogen werden:

- Der Rißvorgang ist durch Änderungen der Elektrolytzusammensetzung kaum beeinflussbar. Dies heißt nicht, daß der Mechanismus der Rißausbreitung von elektrochemischen Einflußgrößen unabhängig ist, sondern nur, daß wegen der speziellen geometrischen Verhältnisse in die im Rißspitzenbereich ablaufenden Prozesse nicht wirksam genug eingegriffen werden kann. Wenn nämlich eine anodische Polarisation das Rißwachstum senkt, dann sollte eine mit Oxidationsmitteln versetzte Lösung denselben Effekt hervorrufen.
- Die in destilliertem Wasser höhere Rißgeschwindigkeit zeigt, daß das Anion Cl^- das Rißwachstum senkt.

4.5 Experimente mit wasserstoffbeladenen Proben

Die Untersuchungen zum Einfluß des Elektrodenpotentials auf das Rißwachstum hatten bereits gezeigt, daß in galvanisierten Proben bei Belastung an Luft unterkritisches Rißwachstum stattfindet, der Stahl beim Galvanisieren also Wasserstoff aufnimmt ⁺⁾ . Abb. 35 zeigt $\log v - K_I$ -Diagramme, wie man sie typischerweise an verkupferten Proben der Festigkeit 50 HRC bei einer Belastung an Luft ermittelt. Es gilt:

- (1) Das bei SpRK-Untersuchungen in Kochsalzlösung gefundene Plateau weicht einem exponentiellen Anstieg von v mit K_I .

⁺⁾ In Proben, die keinen Wasserstoff enthalten, tritt im statischen Belastungsversuch an Luft kein unterkritisches Rißwachstum auf. Die Luftfeuchtigkeit muß deshalb als Ursache des unterkritischen Rißwachstums ausgeschlossen werden.

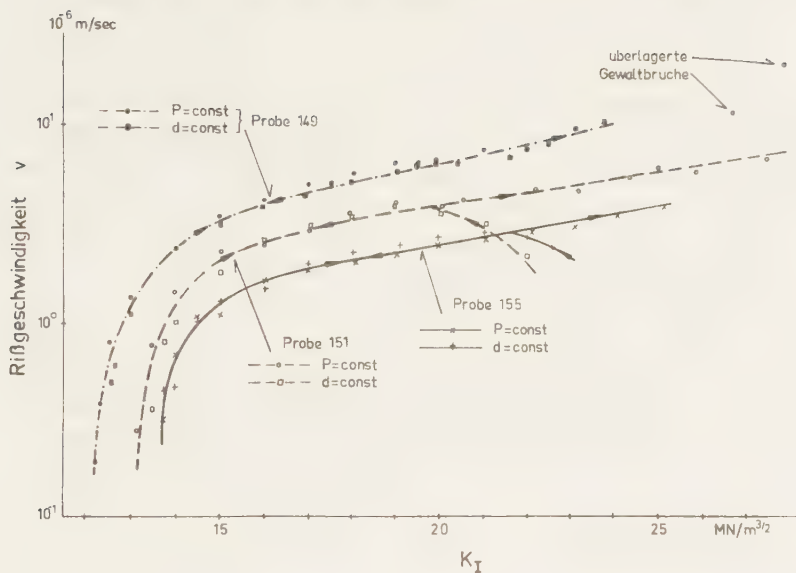


Abb. 35:

Unterkritisches Rißwachstum in verkupferten Proben der Festigkeit 50 HRC an Luft. Der K_I -Faktor nimmt im Laufe des Versuchs entsprechend der Richtung der eingetragenen Pfeile zu oder ab.

- (2) Der Verlauf der Meßdiagramme ist von der Versuchsführung unabhängig: Versuche mit konstanter Last oder konstanter Aufweitung liefern gleiche Meßwerte.
- (3) Das Rißwachstum weist zu Versuchsbeginn teilweise ein ähnliches Inkubationsverhalten auf, wie es bereits bei Experimenten in Kochsalzlösung gefunden wurde.
- (4) Bei hohen K_I -Faktoren schlägt das langsame, unterkritische Reißen der Probe manchmal für kurze Augenblicke in einen jähen, gewaltsamen Rißfortschritt um. Diese überlagerten Gewaltbrüche täuschen eine hohe Geschwindigkeit

des unterkritischen Rißwachstums vor und schlagen sich deshalb deutlich sichtbar im $\log v - K_I$ -Diagramm nieder.

Anhand Abb. 36 kann das unterkritische Rißwachstum im galvanisierten, wasserstoffhaltigen Stahl mit dem SpRK-Verhalten des wasserstofffreien Materials in Kochsalzlösung verglichen werden. Im Vorgriff auf Untersuchungen, die unten beschrieben werden, ist ergänzend die $\log v - K_I$ -Kurve einer Probe eingetragen, die in 1N Natronlauge 985 Stunden bei einer Stromdichte von -1 mA/cm^2 beladen wurde. Der Abbildung kann entnommen werden, daß der Übergang vom Bereich I in den Bereich II der $\log v - K_I$ -Kurve bei der SpRK offensichtlich schneller erfolgt, als bei wasserstoffbeladenen Proben an Luft. Dieser Effekt wird besonders deutlich sichtbar, wenn

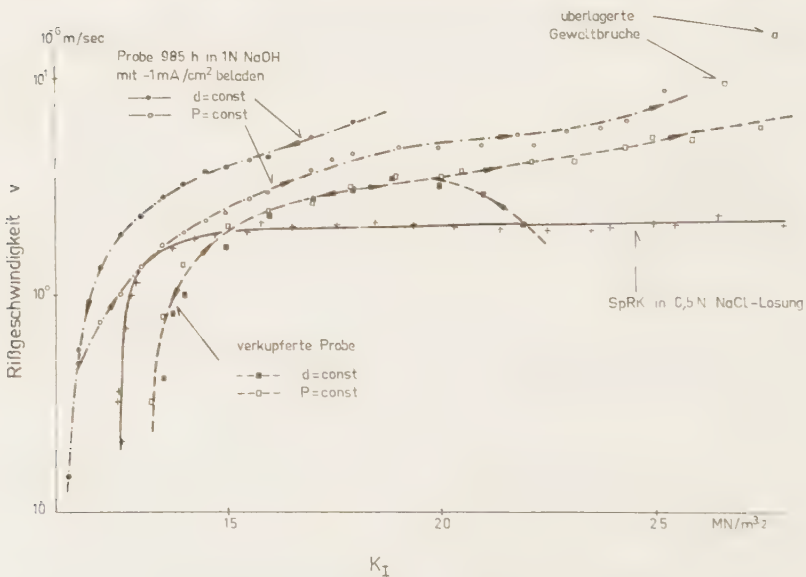


Abb. 36:

Vergleich des Rißwachstumsverhaltens bei SpRK in 0,5N NaCl-Lösung und von wasserstoffbeladenem Stahl an Luft. Der K_I -Faktor nimmt im Laufe des Versuchs entsprechend der Richtung der eingetragenen Pfeile zu oder ab. 90 Mn V 8 der Festigkeit 50 HRC.

man an einer wasserstoffbeladenen Probe nach einem Belastungsversuch an Luft einen üblichen SpRK-Versuch durchführt, die Probe also anschließend in Kochsalzlösung erneut belastet. Das Ergebnis zeigt Abb. 37: Neben einer schärfer konturierten "Schulter" des $\log v - K_I$ -Diagramms ermittelt man beim SpRK-Versuch einen Plateau-Bereich. Die Rißgeschwindigkeiten steigen gegenüber dem Versuch an Luft deutlich an, der K_{ISCC} -Wert sinkt.

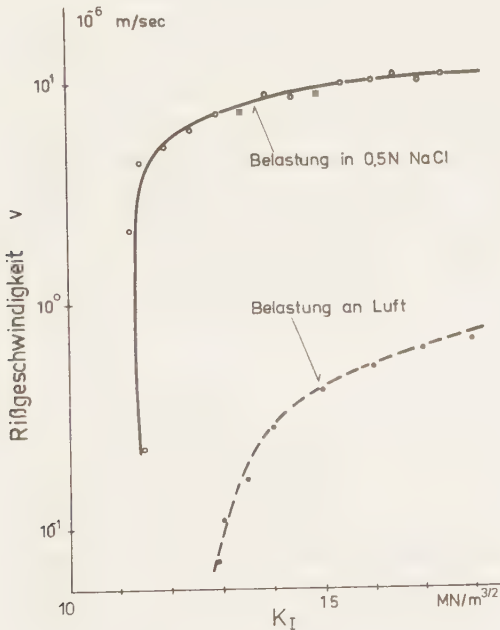


Abb. 37:

Vergleich des Rißwachstums in einer verchromten Probe an Luft und in 0,5N NaCl. 90 Mn V 8 der Festigkeit 50 HRC, verchromt.

Da von den galvanisierten Proben die genauen Beladungsbedingungen nicht bekannt waren, wurden in einer Versuchsreihe Proben bei einer Stromdichte von -1 mA/cm^2 unterschiedlich lang mit Wasserstoff beladen. Als Elektrolytlösung wurde anfänglich 0,5N NaCl-Lösung verwendet, mit dem Hintergedanken, die elektrochemischen Bedingungen bei der Beladung gegenüber dem SpRK-Experiment möglichst wenig zu ändern. Da jedoch an den als Gegenelektroden benutzten Blechen aus Edelstahl in Kochsalzlösung außerordentlich starker Lochfraß auftritt, wurde später statt der 0,5N NaCl-Lösung eine 1N Natronlauge verwendet. Die Proben wurden nach dem Beladen gereinigt, mit Preßluft getrocknet, mit einem Ermüdungsanriß versehen und sofort anschließend an Luft belastet. Der Zeitraum zwischen Beendigung des Beladungsexperimentes und dem eigentlichen Belastungsversuch an Luft lag in allen Fällen bei weniger als einer Stunde. Die verkupferten Proben dagegen wurden erst Wochen nach dem Galvanisieren geprüft. Die Probenfestigkeit der in Natronlauge beladenen Proben betrug wegen eines Fehlers der Härterei 54-55 HRC.

Abb. 38 zeigt das Ergebnis von Rißwachstumsuntersuchungen an den in Natronlauge mit Wasserstoff beladenen Proben dieser Festigkeit: Es besteht offensichtlich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Dauer der Wasserstoffbeladung vor dem Versuch und der nachfolgend bestimmten Rißgeschwindigkeit. Bei gleicher Beladungsdauer können sich die Rißgeschwindigkeiten in nachfolgenden Experiment bis um das nahezu 10-fache unterscheiden (vgl. insbes. die Rißgeschwindigkeiten in den 138 h und 144 h beladenen Proben). Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß die Wasserstoffaufnahme trotz der immer gleichen Vorbehandlung und trotz des stets gleichen Beladungsverfahrens von Probe zu Probe unterschiedlich ausfällt.

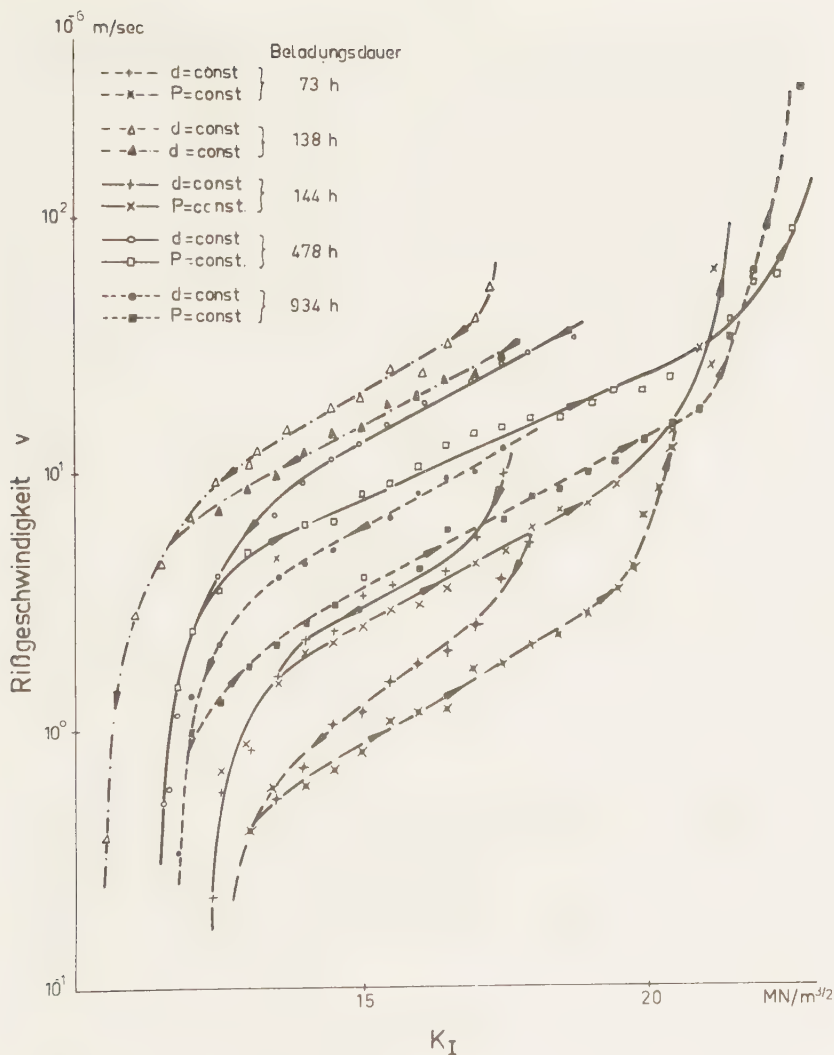


Abb. 38:

Rißwachstumsverhalten in wasserstoffbeladenen Proben an Luft nach verschiedenen Beladungsdauern. Der K_I -Faktor nimmt im Laufe des Versuchs entsprechend der Richtung der eingetragenen Pfeile zu oder ab. 90 Mn V 8 der Festigkeit 54-55 HRC, vor dem Bruchversuch in 1N NaOH mit Wasserstoff beladen.

Die Dauer der Wasserstoffbeladung kann dann natürlich nicht mit der Rißgeschwindigkeit im SpRK-Experiment korreliert werden. Die Meßdiagramme weisen zusätzlich folgende Charakteristika auf:

- (1) Die im ersten Teilversuch bei konstanter Aufweitung bestimmten Rißgeschwindigkeiten liegen generell über den im zweiten Teilversuch ermittelten Werten, und zwar auch, wenn die Versuchsführung nicht geändert wird, also beide Versuche z.B. bei konstanter Aufweitung durchgeführt werden. Es handelt sich also nicht wie beim Stahl der Festigkeit 60 oder 64 HRC um einen Einfluß der Versuchsführung. Abb. 36 kann entnommen werden, daß der Zeitraum zwischen Beendigung der Beladung der Probe und dem nachfolgenden Belastungsversuch das Rißwachstumsverhalten beeinflusst: An der 985 Stunden in Natronlauge beladenen Probe der Festigkeit 50 HRC, die sofort im Anschluß an die Wasserstoffbeladung belastet wurde, mißt man unterschiedliche Rißgeschwindigkeiten in den beiden Teilversuchen, nicht aber bei der verkupferten Probe, die erst längere Zeit bei Raumtemperatur gelagert war.
- (2) Abb. 38 zeigt weiterhin, daß zu Beginn des Belastungsexperimentes (bei K_I -Faktoren der Größe $17-18 \text{ MN/m}^{3/2}$) teilweise eine Phase besonders schneller Rißausbreitung zu erkennen ist. Das bei den SpRK-Untersuchungen in Kochsalzlösung und auch an verkupferten Proben festgestellte Rißinkubationsverhalten ist also hier ins Gegenteil verkehrt.
- (3) Die $\log v - K_I$ -Diagramme weisen im Bereich II immer in etwa dieselbe Steigung auf, gleichgültig, ob das Rißwachstum insgesamt sehr schnell oder sehr langsam erfolgt.
- (4) Umso höher die mittlere Rißgeschwindigkeit im Experiment ist, umso niedriger liegt der K_{Isc} -Wert.

Die an wasserstoffbeladenen Proben der Festigkeit 54-55 HRC ermittelten Versuchsergebnisse können anhand Abb. 39 mit dem SpRK-Verhalten des Materials verglichen werden. Im Gegensatz zu den wasserstoffbeladenen Proben stimmt bei der in Kochsalzlösung geprüften Probe die im ersten Teilversuch ermittelte Steigung der $\log v - K_I$ -Kurve im Bereich II mit dem im zweiten Teilversuch bestimmten Wert überein. Zusätzlich verläuft die Kurve deutlich flacher, als man an wasserstoffbeladenen Proben ermittelt. Dieser Effekt wurde bereits bei Proben der Festigkeit 50 HRC festgestellt (siehe auch Abb. 36).

Folgende Schlüsse können aus den Experimenten mit wasserstoffbeladenen Proben gezogen werden:

- Das unterkritische Rißwachstum in Stahlproben, die vor der Belastung an Luft in Natronlauge kathodisch polarisiert wurden, untermauert die bisher stets implizierte Wasserstoffversprödungshypothese.
- Der Spannungsintensitätsfaktor beeinflusst das Rißwachstum im wasserstoffbeladenen Stahl stärker als in SpRK-Proben. Am Stahl der Festigkeit 50 HRC, dessen SpRK-Rißwachstum von K_I unabhängig ist, wird bei wasserstoffbeladenen Proben ein deutlicher Einfluß von K_I auf v festgestellt. Bei der Wasserstoffversprödung des Stahles 90 Mn V 8 sind also in NaCl-Lösung andere Teilschritte geschwindigkeitsbestimmend als bei vorbeladenen Proben.
- Proben, die sofort im Anschluß an die Wasserstoffbeladung geprüft werden, zeigen ein etwas anderes Rißwachstumsverhalten als Proben, die nach der Beladung erst längere Zeit gelagert werden.

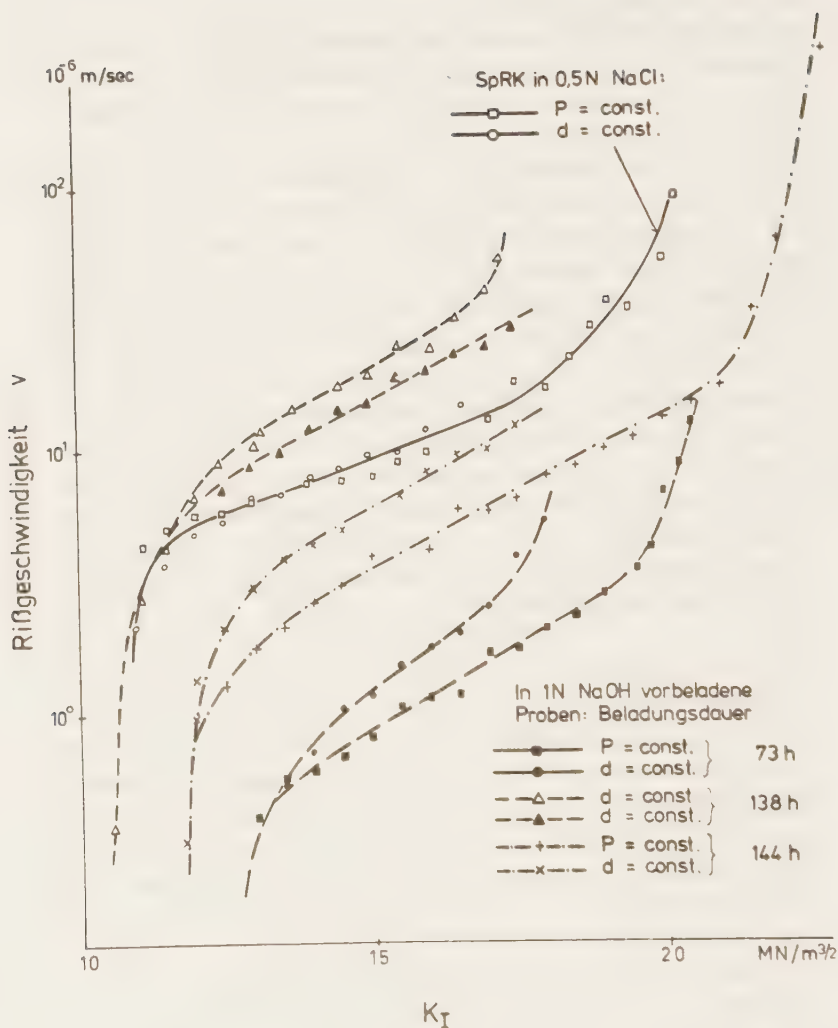


Abb. 39:

Vergleich des Rißwachstumsverhaltens bei SpRK in 0,5N NaCl-Lösung und von wasserstoffbeladenem Stahl an Luft. 90 Mn V 8 der Festigkeit 54-55 HRC.

- Berücksichtigt man, daß sich am Stahl 90 Mn V 8 in Kochsalzlösung eine Stromdichte der kathodischen Wasserstoffabscheidung von etwa $-1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ einstellt, so erscheinen die Rißgeschwindigkeiten, die man in Proben ermittelt, die vor dem Zerreißversuch Hunderte von Stunden bei einer um drei Größenordnungen höheren Stromdichte beladen wurden, erstaunlich gering. Dies zeigt erneut die Bedeutung stark beanspruchter Oberflächenbereiche für die Wasserstoffaufnahme.

5. Mechanismus und Kinetik des wasserstoffinduzierten Rißwachstums im Stahl 90 Mn V 8

5.1 Identifizierung des Bruchmechanismus

Bevor im einzelnen auf den Bruchmechanismus des in der vorliegenden Arbeit untersuchten Stahles eingegangen wird, soll die Bedeutung der Werkstofffestigkeit für dekohäsionsinduzierte Bruchvorgänge anhand einer Bilanz der wesentlichen, beim Bruch auftretenden Kräfte aufgezeigt werden.

Kerngedanke der Dekohäsionstheorie ist, daß interstitiell gelöster Wasserstoff die Trennfestigkeit des Metallgitters so weit reduziert, daß extrem hohe Zugspannungen, die nur lokal im Werkstoff erreichbar sind, das Gitter aufzureißen vermögen. Es ist dabei von eher sekundärer Bedeutung, ob diese außerordentlich hohen Spannungen rein elastischer Natur sind, wie Oriani ja fordert, oder in plastisch verformten Bereichen auftreten, wie Rice aufgrund seiner Berechnungen angibt. Wichtig ist nur, daß die lokale Belastung die durch Wasserstoff reduzierte Trennfestigkeit des Metallgitters erreicht. Die verschiedenen Beiträge können dann wie folgt abgeschätzt werden:

Es sei $E_{Me/Me}$ die Trennfestigkeit des ungestörten Metallgitters, $E_{Me/H}$ und E_{σ} beschreibe die Schwächung dieser Bindungskraft durch interstitiell eingelagerten Wasserstoff bzw. durch die wirkende mechanische Belastung. Für die resultierende, verminderte Bindungskraft $E_{H,\sigma}$ im wasserstoffhaltigen, belasteten Metall ergibt sich damit:

$$(23) \quad E_{H,\sigma} = E_{Me/Me} - E_{Me/H} - E_{\sigma}$$

Findet Bruch statt, so ist $E_{H,\sigma} = 0$, und man erhält durch Umformung von Gl. (23):

$$(24) \quad \frac{E_{Me/H}}{E_{Me/Me}} = 1 - \frac{E_{\sigma}}{E_{Me/Me}}$$

Für die theoretische Trennfestigkeit des ungestörten Gitters wird häufig $E/10$ als Richtwert benutzt (siehe z.B. ¹⁶⁴). Die größten Spannungen treten beim EDZ im Rißspitzenbereich auf und betragen nach Rice mindestens $3\sigma_0$. Überschlägig gilt also:

$$(25) \quad \begin{aligned} E_{Me/Me} &= E/10 \\ E_{\sigma} &= 3\sigma_0 \end{aligned}$$

Setzt man diese Werte in Gl. (24) ein, so erhält man:

$$(26) \quad \frac{E_{Me/H}}{E_{Me/Me}} = 1 - \frac{3\sigma_0}{E/10} = 1 - \frac{30\sigma_0}{E}$$

Diese stark vereinfachende Abschätzung der auftretenden Kräfte zeigt die Bedeutung der Festigkeit für den dekohäsionsinduzierten Bruchvorgang. Gl. (26) kann entnommen werden:

- (1) Mit zunehmender Streckgrenze des Metalls trägt die mechanische Belastung zunehmend stärker zur Schwächung der Gitterbindungen bei. Grenzfälle sind:
- a) $30\sigma_0/E \approx 1$, entsprechend $E_{Me/H} < E_{Me/Me}$. Die Verzerrung des Gitters durch die mechanische Belastung genügt bereits weitgehend, um die Metallatome zu trennen, und entsprechend stark sollte sich die Änderung des Spannungsintensitätsfaktors auf den Bruchvorgang auswirken. Gleichzeitig genügt wegen $E_{Me/H} < E_{Me/Me}$ ein geringer Dekohäsionseffekt und somit vermutlich auch eine entsprechend geringe Menge Wasserstoff, um den Bruch aus-

zulösen. Dieser Grenzfall trifft für äußerst spröde, hochfeste Werkstoffe zu.

b) $30\sigma_0/E \ll 1$, entsprechend $E_{Me/H} \approx E_{Me/Me}$. Die Trennung der Gitterbindungen muß weitgehend durch Dekohäsion erfolgen, so daß die am Bruchkeim zur Verfügung stehende Wasserstoffmenge den Bruchvorgang steuert. Der Spannungsintensitätsfaktor und damit auch die Änderung des Spannungsintensitätsfaktors sollte wegen $E_\sigma \ll E_{Me/Me}$ von eher sekundärer Bedeutung sein. Dieser Grenzfall trifft für duktile Materialien zu. Um bei duktilen Werkstoffen einen Dekohäsionsbruch hervorzurufen, ist also Wasserstoff hoher Aktivität nötig. Dann können allerdings andere Effekte bedeutsam werden. Beim weichen Stahl z.B. scheidet sich molekularer Wasserstoff unter hohem Druck im Werkstoffinnern ab und trägt so zur Versprödung bei.

- (2) Der bisher stets benutzte Terminus "hochfeste Werkstoffe" kann nun wesentlich präziser gefaßt werden: Hochfest im Sinne von potentiell anfällig gegen dekohäsionsinduzierte Brüche sind alle Werkstoffe, bei denen das Verhältnis $30\sigma_0/E$ signifikante Bruchteile von 1 annimmt. Für $30\sigma_0/E = 0,2$ errechnet man Streckgrenzenwerte z.B. für

Stahl:	$\sigma_0 \approx 1300 \text{ MN/m}^2$
Titan:	$\sigma_0 \approx 700 \text{ MN/m}^2$
Aluminium:	$\sigma_0 \approx 500 \text{ MN/m}^2$.

Diese Abschätzung zeigt, daß -angenommen, die Bindungskraft dieser Metalle wird durch absorbierten Wasserstoff tatsächlich reduziert- neben Stahl auch hochfeste Titan- und Aluminiumlegierungen gegen dekohäsionsinduzierte Brüche anfällig sein sollten.

Auf die Konsequenzen dieser Überlegung für den wasserstoffinduzierten Bruch dieser Werkstoffe wird weiter unten in einem gesonderten Abschnitt eingegangen.

- (3) Der dekohäsionsinduzierte Bruch wird bei abnehmender Werkstofffestigkeit nicht nur direkt über den abnehmenden mechanischen Beitrag zur Schwächung der Gitterbindungen beeinflusst, sondern zusätzlich indirekt über die Wasserstofflöslichkeit im verspannten Rißspitzenbereich. In Kap. 2 wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Wasserstofflöslichkeit im gespannten Gitter exponentiell von der Spannung abhängt. Erhöht man die Streckgrenze eines Stahles z.B. von 1000 auf 1500 MN/m², so erhöht man damit die Wasserstofflöslichkeit im stark verspannten Rißspitzenbereich um das fast 5-fache. Man steigert mit zunehmender Festigkeit also nicht nur E_G , sondern auch, und dies eventuell sogar in stärkerem Maße, den Dekohäsionsanteil $E_{Me/H}$.
- (4) Bei den bisherigen Betrachtungen wurde stets das ungestörte Metallgitter betrachtet. Tatsächlich jedoch breitet sich der Riß häufig längs gestörter Gitterbereiche aus, im hochfesten Stahl z.B. interkristallin bzgl. der vor dem Härten vorhandenen Austenitkorngrenzen. In diesen Bereichen müssen beim Stahl geringere Trennfestigkeiten angenommen werden. Dieser Effekt entspricht formal einer Erhöhung des Beitrages von E_G zum Bruchvorgang.

Inwieweit kann diese überschlägige Bilanz der wesentlichen, zum Dekohäsionsbruch beitragenden Kräfte zur Identifizierung des Bruchmechanismus im Stahl 90 Mn V 8 herangezogen werden?

Die Streckgrenze des in der hier vorliegenden Arbeit untersuchten Stahles liegt, je nach Wärmebehandlung, zwischen

1530 MN/m² und 2450 MN/m² (entsprechend Probenfestigkeiten von 50 bzw. 64 HRC). Daraus errechnet man für $E_o/E_{Me/Me}$ Werte zwischen 0,23 und 0,37. Die Verzerrung des Gitters vermag also nach dieser Abschätzung tatsächlich beträchtlich zum Bruch beitragen.

Zusätzlich sollte aufgrund der Kräftebilanz der Einfluß des K_I -Faktors auf den Bruchvorgang mit zunehmender Festigkeit des Materials zunehmen. Genau dies wurde bei den durchgeführten Experimenten festgestellt. Während bei Proben der Festigkeit 50 HRC die Rißwachstumsgeschwindigkeit durch die Höhe der Belastung nicht beeinflußt wird, ist bei Material der Festigkeit 60 und 64 HRC der Einfluß des K_I -Faktors auf die Rißausbreitung außerordentlich stark. Die Festigkeit beeinflußt das Rißwachstumsverhalten im Stahl 90 Mn V 8 also so, wie man es aufgrund eines Dekohäsionsmechanismus vorhersagen würde.

Ein weiteres Indiz liefert das Rißwachstum in destilliertem Wasser. Wasserstoff kann sich nur dann unter hohem Druck (genauer Fugazität) im Werkstoffinnern abscheiden, wenn der Bedeckungsgrad der Metalloberfläche an atomarem Wasserstoff hinreichend hoch ist. Hohe Bedeckungsgrade der Eisenoberfläche an atomarem Wasserstoff liegen z.B. in stark sauren, oder Rekombinationsgifte enthaltenden Lösungen vor, in destilliertem Wasser sind sie jedoch unwahrscheinlich. Das Rißwachstum in destilliertem Wasser muß deshalb ebenfalls als ein deutliches Anzeichen für einen Dekohäsionsbruch gewertet werden.

Die experimentellen Ergebnisse rechtfertigen also den Schluß auf einen dekohäsionsinduzierten Bruch des Stahls 90 Mn V 8, wiewohl ein exakter Beweis letztlich nur durch Rißwachstumsuntersuchungen in Wasserstoffgas niedrigen Druckes zu erbringen ist.

5.2 Kinetik des Bruchvorganges

Die außerordentlich hohe Rißgeschwindigkeit bis zu 100 $\mu\text{m}/\text{sec}$, die man bei SpRK-Experimenten an Proben der Festigkeit 60 und 64 HRC findet, beweist, daß Adsorption, Absorption und Diffusion des Wasserstoffs für Stahl 90 Mn V 8 schnell ablaufende Vorgänge sind. Diese Vorgänge, die ja die mögliche "Zuflußgeschwindigkeit" j_{H} des Wasserstoffs zum Rißkeim regeln, können deshalb nicht zur Erklärung des Plateaus der SpRK-Geschwindigkeit herangezogen werden, welches man an Proben der Festigkeit 50 HRC feststellt.

Die deutlich verminderte Rißausbreitungsgeschwindigkeit in anodisch polarisierten Stahlproben zeigt, daß die kathodische Teilstromdichte der Wasserstoffabscheidung und damit der Bedeckungsgrad der Stahloberfläche an Wasserstoff einen wesentlichen Einfluß auf die Rißausbreitungsgeschwindigkeit ausübt. Der Bedeckungsgrad spielt für die Zahl der ins Gitter übertretenden Wasserstoffatome eine zentrale Rolle. Da die "Zuflußgeschwindigkeit" j_{H} des Wasserstoffs zum Rißkeim, wie eben festgestellt, sehr groß ist, läßt das langsamere Wachsen des Risses bei anodischer Polarisation nur den Schluß zu, daß die Zahl der ins Metallgitter übertretenden Wasserstoffatome die SpRK-Geschwindigkeit steuert. Dies legt folgendes atomistisches Bild vom wasserstoffinduzierten Bruch des Stahles 90 Mn V 8 nahe: Bei Belastung der Probe bildet sich im Rißspitzenbereich eine Zone extrem hoher mechanischer Beanspruchung aus. Gleichzeitig wird an den Rißflanken Wasserstoff entwickelt, der zum Teil ins Metall eindringt. Der eindringende Wasserstoff diffundiert aufgrund seines verminderten chemischen Potentials in verspannten Bereichen gezielt und mit hoher Geschwindigkeit in den Rißspitzenbereich ein und reduziert dort die Bindungskraft der Metallatome. Dieser Vorgang findet so lange statt, bis durch die Ansammlung von Wasserstoff die Bindungskraft der Eisenatome so weit geschwächt ist, daß das Gitter der wirkenden Belastung nicht mehr standhalten kann und aufreißt.

Entscheidend für die Auslösung des Bruchvorgangs ist demnach die Konzentration des Wasserstoffs im Rißspitzenbereich. Je eher die für den Bruch nötige, kritische H-Konzentration erreicht ist, umso früher bricht der Stahl, die Kinetik des Rißwachstums wird also von der pro Zeiteinheit am Rißkeim eintreffenden Zahl der Wasserstoffatome gesteuert. Rißinkubations- und -retardationseffekte zeigen, daß dabei eine autokatalytische Wirkung des Wasserstoffs zu berücksichtigen ist: Bei dem zufließenden Wasserstoff handelt es sich nicht nur um Korrosionswasserstoff, der ja an den Rißflanken laufend erzeugt wird, sondern auch um H-Atome, die aus eben gebrochenen, entlasteten Bereichen zum neuen Rißkeim eilen.

Diese Vorstellung vom Bruchvorgang soll im folgenden anhand der in der vorliegenden Arbeit gewonnenen experimentellen Ergebnisse überprüft werden.

5.2.1 Stahl der Festigkeit 50 HRC

Belastet man Stahl der Festigkeit 50 HRC im SprK-Experiment, so läuft das Rißwachstum nach dem eben geschilderten Bild ab. Wegen der relativ geringen Festigkeit des Materials werden große Wasserstoffmengen am Rißkeim benötigt, um den Bruchvorgang einzuleiten. Die kritische Wasserstoffkonzentration wird wegen der geringen Stromdichte der kathodischen Wasserstoffabscheidung, die sich am Stahl in Kochsalzlösung einstellt ($i_H \leq 1 \mu A/cm^2$), erst nach längeren Rißstillstandsphasen erreicht. Die Rißausbreitung erfolgt also, in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, diskontinuierlich und mit geringer Geschwindigkeit. Da der aufgenommene Wasserstoff nur zum Teil beim Bruchvorgang "verbraucht" wird, findet mit fortschreitender Dauer des Experiments im Rißbereich eine Anreicherung von verfügbarem Wasserstoff statt, v steigt an. Der sich schließlich einstellende stationäre Wert wird durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen

dem ständig neu in den Bruchvorgang eingespeisten Korrosionswasserstoff und dem beim Bruch auftretenden Wasserstoffverlust gesteuert (gleichsam "Pumprate" und "Leckrate" des Bruchprozesses). Die Menge des neu zugeführten Wasserstoffs hängt vom Bedeckungsgrad der Stahloberfläche an atomarem Wasserstoff ab, der Verlust im wesentlichen von der Rißgeschwindigkeit v und dem Gefüge des Materials: Erreicht v die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs im Metall, so gelangt der im eben gebrochenen Bereich übersättigt vorliegende Wasserstoff nicht mehr in der erforderlichen Zeit zum neuen Bruchkeim, steht für den Bruch nicht mehr zur Verfügung und ist somit beim vorangegangenen Bruchereignis völlig "verbraucht" worden ⁺⁾ . Mit steigender Rißwachstumsgeschwindigkeit nimmt demzufolge die "Leckrate" beim Bruchvorgang zu und der Anteil der Autokatalyse des Wasserstoffs ab.

Durch Adsorption an inneren Grenzflächen oder durch Abscheidung in Mikroporen und anderen Hohlräumen wird dem "Wasserstoffreservior" zusätzlich ständig Wasserstoff entzogen. Das Gefüge stellt also ebenfalls einen Faktor dar, der das autokatalytische Verhalten des Wasserstoffs beeinflußt.

Wegen des geringen Anteils von E_O zu $E_{Fe/Fe}$ spielt der K_I -Faktor beim Bruchvorgang eine untergeordnete Rolle, entscheidend ist die pro Zeiteinheit am Rißkeim eintreffende Wasserstoffmenge. Die Rißgeschwindigkeit ist deshalb von K_I unabhängig. Reduziert man die Menge des verfügbaren Wasserstoffs durch anodische Polarisierung, so steigt die Rißinkubationszeit an und die stationäre Rißwachstumsrate sinkt (vgl. Abb. 32). Erhöht man die Menge des verfügbaren Wasserstoffs, indem man die Probe vor dem SpRK-Experiment mit Wasserstoff belädt, so ist am jeweiligen Rißkeim bereits in

⁺⁾ Die maximale Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff in Eisen und Stahl wurde bereits in Kap. 2 angegeben und liegt bei etwa 100 $\mu\text{m/sec}$, erreicht also durchaus die in der vorliegenden Arbeit gefundenen maximalen Rißgeschwindigkeiten!

gewissem Umfang Wasserstoff vorhanden, es wird weniger Korrosionswasserstoff zur Auslösung des Bruchvorgangs benötigt, die kritische Wasserstoffkonzentration eher erreicht. Die Rißstillstandsphase nimmt ab, und die Rißgeschwindigkeit steigt im Mittel von 2-3 $\mu\text{m/sec}$ auf etwa 10 $\mu\text{m/sec}$ an (vgl. Abb. 37).

Mit dem Dekohäsionsmechanismus können also die folgenden, am Stahl der Festigkeit 50 HRC gefundenen Effekte gedeutet werden: Bereich II der $\log v - K_I$ -Kurve, Rißinkubation und -retardation, Einfluß des Elektrodenpotentials und der Vorbelastung einer Probe mit Wasserstoff auf die SpRK-Geschwindigkeit.

Die $\log v - K_I$ -Diagramme, die man an wasserstoffhaltigen Proben bei einer Belastung an Luft ermittelt, scheinen im Widerspruch zu diesem Modell zu stehen, registriert man doch exponentiell von K_I abhängige Rißwachstumsraten im Bereich II (vgl. z.B. Abb. 35). Tatsächlich bestätigen sie es. In Abb. 3 ist die Wasserstoffdiffusion im Rißbereich bei extern oder intern vorgegebenem H-Angebot schematisch dargestellt. Im Fall einer externen Wasserstoffvorgabe, also z.B. bei der SpRK, ist die am Rißkeim eintreffende Wasserstoffmenge j_H von der Belastung unabhängig, der übertretende Wasserstoff wird wegen der großen Unterschiede im chemischen Potential vom Rißkeim weitgehend "aufgesogen". Bei wasserstoffbeladenen Proben hängt die Zahl der eintreffenden Atome von der Belastung ab: Mit steigendem K_I -Faktor werden zunehmend größere Probenvolumina und damit auch mehr Wasserstoffatome vom Spannungsfeld erfaßt. Da der Antransport des Wasserstoffs verglichen zur Rißgeschwindigkeit schnell erfolgt, treffen bei wasserstoffbeladenen Proben bei hohen Belastungen mehr H-Atome am Rißkeim ein als bei niedrigen Belastungen. Die Zunahme von v mit K_I beruht also auf dem damit einhergehenden erhöhten Wasserstoffangebot am Rißkeim und nicht auf

einer Zunahme der Minimalspannung vor der Reißspitze. Die am wasserstoffbeladenen Stahl der Festigkeit 50 HRC ermittelten $\log v - K_I$ -Diagramme bestätigen also den vermuteten Bruchmechanismus.

Belastet man wasserstoffbeladene Proben an Luft, so stellt man deutliche Unterschiede in den $\log v - K_I$ -Diagrammen fest, je nachdem, ob die Proben direkt im Anschluß an die Beladung geprüft werden, oder erst nach mehrwöchiger Lagerung. Abb. 35 ist zu entnehmen, daß man bei den erst nach einer längeren Wartezeit geprüften, verkupferten Proben das "normale" Verhalten feststellt, man findet also die übliche Reißinkubation, und der Verlauf des Meßdiagrammes ist von der Versuchsführung unabhängig. Einer Deutung bedürfen daher nur die Versuchsergebnisse an Proben, die kurz nach der Beladung geprüft werden.

Wie in Kap. 2 geschildert, wird Wasserstoff im Eisengitter nicht nur interstitiell eingelagert, sondern auch in sog. Wasserstoff-Senken adsorbiert oder molekular abgeschieden. Bei der Beladung wird der Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen aufgenommen. Es findet im Werkstoff laufend eine Umlagerung statt, bis sich ein örtlich konstantes chemisches Potential eingestellt hat. Dieser Vorgang ist zeitabhängig und kann unter Umständen Wochen in Anspruch nehmen ³⁶⁾. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, daß nach der Beladung der aufgenommene Wasserstoff aus dem Werkstoff wieder entweichen kann. Untersuchungen von Geller und Sun zeigen, daß die Wasserstoffabgabe des Eisens während der ersten Stunden nach der Beladung am größten ist ³⁰⁾ (Absolutbeträge können hier nicht angegeben werden, da die Wasserstoffeffusion empfindlich vom Gefüge und der Probengeometrie abhängt). Auf jeden Fall verschiebt sich das Verhältnis von interstitiell gelöstem zu gebundenem Wasserstoff gerade während der ersten Stunden nach Beendigung der Beladung. Für den Dekohäsionsbruch ist aber nur der bewegliche Wasserstoff von Bedeutung.

Belastet man daher eine Probe kurz nach der H-Beladung, so nimmt im Laufe des Experiments, welches typischerweise 5-10 Stunden dauert, die verfügbare Wasserstoffmenge ab und entsprechend mißt man unterschiedliche log v- K-Diagramme mit deutlich reduzierten Rißgeschwindigkeiten im zweiten Teilversuch.

Für die Phase besonders schneller Rißausbreitung zu Versuchsbeginn (siehe z.B. Abb. 38) bietet sich folgende Deutung an: Die Umlagerung des überwiegend interstitiell gelösten Wasserstoffs sollte durch die mechanische Belastung beeinflusst werden. Statt nämlich im Laufe von Stunden und Tagen aus dem Metall auszutreten, oder in Wasserstoff-Senken gebunden zu werden, besitzt der Wasserstoff bei Belastung die alternative Möglichkeit, zur Rißspitze zu diffundieren, ein Vorgang, der nur wenige Minuten in Anspruch nehmen sollte (man errechnet aufgrund des Diffusionskoeffizienten Laufwege von ca. 5 mm/min!). Danach sollte der interstitiell im Überschuß vorhandene Wasserstoff während der ersten Minuten nach der Belastung durch Diffusion zur Rißspitze hin weitgehend abgebaut werden. Erst anschließend sollte als Langzeiteffekt die Wasserstoffumverteilung im ungespannten Gitter spürbar werden.

Mit Ausnahme der erhöhten Rißgeschwindigkeit in destilliertem Wasser sind damit die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Meßergebnisse am Stahl der Festigkeit 50 HRC behandelt. Nach dem bisher entwickelten Bild des Bruchmechanismus läßt die Zunahme der Rißgeschwindigkeit in destilliertem Wasser auf einen erhöhten Bedeckungsgrad der Stahloberfläche an atomarem Wasserstoff schließen. Nun ist bekannt, daß Cl^- -Ionen auf Eisenoberflächen spezifisch adsorbiert werden ¹⁶⁵⁾ ¹⁶⁶⁾. Eine Abnahme des Bedeckungsgrades der Stahloberfläche an atomarem Wasserstoff in Kochsalzlösung aufgrund einer spezifischen Adsorption von Cl^- -Ionen ist also durchaus denkbar.

Die erhöhte Rißgeschwindigkeit in destilliertem Wasser läßt weiter schließen, daß in Kochsalzlösung keine Ansäuerung im Riß stattfindet, da wegen der damit einhergehenden Säurekorrosion ein erhöhter Bedeckungsgrad der Rißflanken an atomarem Wasserstoff resultieren sollte, und daraus wiederum ein beschleunigtes Rißwachstum. Tatsächlich wird aber das Gegenteil beobachtet. Der aktive Stahl löst sich nicht mit hinreichend hoher Stromdichte auf, um im Riß eine hohe Konzentration von Fe^{2+} -Ionen zu erzeugen, die aber für eine Ansäuerung unbedingt erforderlich ist. (Die Korrosionsstromdichte von 90 MN V 8 in 0,5N NaCl, N_2 -gespült, beträgt etwa $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

5.2.2 Stahl höherer Festigkeit

Der Einfluß der Festigkeit des Stahles auf den Bruchvorgang wurde bereits zur Identifizierung des Bruchmechanismus herangezogen und ist im Prinzip verstanden: Mit zunehmender Streckgrenze steigt $E_{\sigma}/E_{\text{Fe}/\text{Fe}}$, die Belastung und die Belastungsänderung gewinnt für den Bruchvorgang zunehmend an Bedeutung. Trotzdem ist der am Rißkeim zur Verfügung stehende Wasserstoff für die Bruchauslösung entscheidend. Die kritische Wasserstoffkonzentration nimmt aber mit steigender Materialfestigkeit wegen $E_{\text{Fe}/\text{H}} = E_{\text{Fe}/\text{Fe}} - E_{\sigma}$ ab, wird also in zunehmend kürzeren Zeiten erreicht, die Rißstillstandsphase sinkt, und die Rißgeschwindigkeit steigt an.

Im Einklang mit diesem Bild wird beim Stahl der Festigkeit 60 HRC kein Rißinkubationseffekt festgestellt, offensichtlich genügen Spuren von Wasserstoff am Rißkeim, um den Bruch auszulösen. Aus demselben Grund ist der Retardationseffekt sehr ausgeprägt, nach dem Entfernen der Elektrolytlösung vermag der Riß mit dem vorhandenen Wasserstoff noch mehrere Millimeter zu wachsen. Mit zunehmender Festigkeit wird also die Bedeutung des Bedeckungsgrades der Stahloberfläche an ato-

marem Wasserstoff für den Bruchvorgang in den Hintergrund gedrängt. Statt dessen sollte sich im Stahl hoher Festigkeit wegen der hohen Reißgeschwindigkeiten der Antransport des Wasserstoffs zum Reißkeim in der Kinetik des Reißwachstums bemerkbar machen. Dies legt den Gedanken nahe, die unterschiedlichen Steigungen im Bereich II der $\log v - K_I$ -Kurve, die man am Stahl der Festigkeit 60 und 64 HRC in Abhängigkeit von der Versuchsführung ermittelt, auf H-Transporteffekte im Reißbereich zurückzuführen. Die Fick'schen Gesetze (vgl. Kap. 2) zeigen, daß Spannungsfelder und deren Änderung den Diffusionsvorgang beeinflussen. In einem zeitlich zunehmenden Spannungsfeld sind andere Diffusionsgeschwindigkeiten zu erwarten als in einem zeitlich abnehmenden Feld, Versuche mit konstanter Last und konstanter Aufweitung sollten also unterschiedliche Diffusionsraten und somit Reißgeschwindigkeiten ergeben.

An dieser Stelle sei auf ein grundsätzliches Problem einer quantitativen Analyse nicht nur des Dekohäsionsbruchs, sondern auch anderer Bruchphänomene verwiesen. Dem in Abb. 2 dargestellten Spannungsverlauf im Bereich der Reißspitze ist zu entnehmen, daß eine Erhöhung des K_I -Faktors keine Erhöhung der Maximalspannung im Gitter nach sich zieht, sondern nur den stark belasteten, plastisch verformten Gitterbereich vergrößert.

Prinzipiell sind zwei Möglichkeiten denkbar:

- (1) Man berücksichtigt die Plastizität des Werkstoffs.

Durch plastisches Fließen wird die Maximalspannung am Kerb auf einen bestimmten Wert begrenzt, der durch Spannungszustand und Verfestigungsverhalten festgelegt ist. Bei Erhöhung des K_I -Faktors gleicht der Werkstoff die erhöhten Spannungen durch plastisches Fließen aus, und es findet keine, oder nur eine geringe Erhöhung der Maximalspannung statt.

- (2) Man schließt einen Spannungsabbau aus. Als Konsequenz muß man wegen der Spannungssingularität an der Reißpitze mit unendlich hohen Spannungen rechnen. Jeder reißbehaftete Werkstoff muß demnach bei geringsten Belastungen brechen.

Die beiden Betrachtungsweisen stellen offensichtlich Grenzfälle der physikalischen Realität dar, die auf das Bruchverhalten bestimmter Werkstoffklassen anwendbar sind. Ein quantitativ exakter, allgemein gültiger Zusammenhang zwischen der wirkenden Belastung K_I und dem Spannungsverlauf im plastischen Reißspitzenbereich fehlt jedoch ⁷⁴⁾. Allein aus bruchmechanischer Sicht muß deshalb die Analyse eines Dekohäsionsbruchs beim derzeitigen Stand der Kenntnis auf eher qualitative Aussagen beschränkt werden.

5.3 Bereich I und Bereich III des log v- K_I -Diagramms

Die mechanische Belastung stellt eine direkt in den Bruchvorgang eingreifende, zentrale Größe des Dekohäsionsbruchs dar. Das Auftreten einer kritischen Grenzlaster ist deshalb eine unmittelbare Folge dieser Theorie: Wird eine bestimmte Belastungsschwelle unterschritten, so reicht die Kraft E_G nicht mehr aus, um im Zusammenspiel mit dem Dekohäsionsprozeß die Trennfestigkeit des Gitters zu kompensieren, und es ist keine Reißausbreitung mehr möglich. Im log v- K_I -Diagramm kann diese kritische Grenzlaster als K_{Isc} -Wert abgelesen werden.

Im allgemeinen ist der Einfluß von E_G und $E_{Fe/H}$ auf den K_{Isc} -Wert nicht voneinander zu trennen, da wegen der Spannungsabhängigkeit der Gleichgewichtslöslichkeit c_H des Wasserstoffs im Metallgitter eine Spannungserhöhung zwangsläufig eine Erhöhung von c_H bewirkt und somit einen verstärkten

Dekohäsionseffekt nach sich zieht. Betrachtet man vereinfachend E_O und $E_{Fe/H}$ aber als unabhängige Variable, so lassen sich zwei Feststellungen treffen:

- (1) Mit wachsender Festigkeit des Materials sind geringere Belastungen nötig, um im Rißspitzenbereich eine bestimmte lokale Zugspannung zu erreichen. Der K_{Isc} -Wert sollte demnach bei konstantem $E_{Fe/H}$ mit der Festigkeit des Stahles abnehmen. Eine derartige Abnahme kann den vorliegenden Ergebnissen entnommen werden (siehe Abb. 30).
- (2) Erhöht man die Wasserstoffkonzentration im Rißspitzenbereich, so sollte der K_{Isc} -Wert abnehmen. Abb. 37 zeigt, daß der in einer wasserstoffhaltigen Probe an Luft ermittelte K_{Isc} -Wert bei Zugabe von Kochsalzlösung deutlich sinkt.

Weiter ist aus Abb. 37 zu entnehmen, daß der Übergang vom Bereich I in den Bereich II des $\log v - K_I$ -Diagramms bei der SpRK wesentlich schneller erfolgt, als bei wasserstoffbeladenen Proben. Beim ruhenden Riß kann sich die Konzentration des Wasserstoffs im Rißbereich mit der Umgebung ins Gleichgewicht stellen. Bei der SpRK, bei der ständig Wasserstoff erzeugt wird, ist der Gleichgewichtswert im Rißbereich wesentlich eher erreicht, als bei vorbeladenen Proben, bei denen ja kein Wasserstoff mehr nachgeliefert wird. Die weiträumige Wasserstoffumverteilung im Werkstoff nimmt nämlich wesentlich mehr Zeit in Anspruch als der Antransport von Korrosionswasserstoff über wenige Mikrometer Weg von den nahen Rißflanken. Man mißt deshalb mit Annäherung an den Bereich I bei der SpRK unvermindert hohe Geschwindigkeiten und erhält eine scharf konturierte "Schulter" im $\log v - K_I$ -Diagramm, bei wasserstoffbeladenen Proben jedoch einen langsamen, allmählichen Übergang.

Der Vollständigkeit halber sei kurz auf den Bereich III des $\log v - K_I$ -Diagrammes eingegangen: Grundsätzlich muß vom Vor-

handensein des Bereiches III ausgegangen werden, da ein unstetiger Übergang der Rißgeschwindigkeit vom langsamen, unterkritischen Wachsen in den unkontrollierbaren Gewaltbruch ohne eine zwischengeschaltete Beschleunigungsphase physikalisch nicht sinnvoll ist. Mit Ausnahme des Stahles der Festigkeit 50 HRC und 64 HRC wurde dieser Bereich auch stets festgestellt. Beim Stahl der Festigkeit 50 HRC ist der fehlende Bereich III auf Rißverzweigung zurückzuführen, die bei hohen Belastungen auftritt. In Proben der Festigkeit 64 HRC ist die SpRK-Geschwindigkeit so hoch, daß der Bereich III mit der vorhandenen Meßmimik nicht mehr erfaßt werden kann.

Die dem unterkritischen Rißwachstum überlagerten Gewaltbrüche, die bei Annäherung an den Bereich III teilweise beobachtet werden können und die sich z.T. deutlich in der $\log v - K_{IC}$ -Kurve niederschlagen (siehe z.B. Abb. 35 und 36), weisen darauf hin, daß der steile Anstieg der SpRK-Rißgeschwindigkeit bei Annäherung an den K_{IC} -Wert durch Gewaltbruchanteile hervorgerufen wird, die schließlich zum jähen, unkontrollierbaren Versagen führen.

5.4 Konsequenzen für den wasserstoffinduzierten Bruch von Aluminium- und Titanlegierungen

Die in Abschnitt 5.1 geschilderte überschlägige Abschätzung der beim Dekohäsionsbruch wesentlichen Kräfte legt den Gedanken nahe, auch bei hochfesten Aluminium- und Titanlegierungen dekohäsionsinduzierte Brüche zu vermuten.

Von Aluminiumlegierungen wird dies in der Tat auch berichtet (167) (168). AlZnMg-Legierungen neigen nach bestimmten Wärmebehandlungen zur Korngrenzensprödigkeit (167). Wird derartig vorbehandeltes Material im SpRK-Test belastet, so dringt Wasserstoff längs der Korngrenzen ein, reduziert die Kohäsionskraft und verursacht spröde, interkristalline Brüche (167) (168).

Titan und Titanlegierungen sind ebenfalls bekannt anfällig gegen Wasserstoffversprödung ¹⁶⁹⁾, ohne daß allerdings die Mitwirkung von Dekohäsionsvorgängen diskutiert wird. Dabei weisen Titanlegierungen und hochfeste Stähle analoge Brucheigenschaften auf, die beim Stahl sämtlich als Indiz für Dekohäsionsvorgänge zu werten sind. Im einzelnen wurde gefunden:

- (1) Rißwachstum unter äußerst milden Korrosionsbedingungen, wie z.B. in feuchter Luft oder in destilliertem Wasser ^{6) 123)}.
- (2) Rißwachstum in H₂-Atmosphäre unter geringem Gasdruck, wie z.B. bei 20 mbar ¹⁷⁰⁾. Die Rißgeschwindigkeit kann dabei sehr hohe Werte annehmen, Williams und Nelson z.B. registrieren in der Legierung Ti - 5Al - 2,5Sn bei Raumtemperatur und einem Gasdruck $p_{H_2} < 1$ bar einen Wert von etwa 40 $\mu\text{m/sec}$ ¹⁷⁰⁾.
- (3) SpRK-Immunität im ungekerbten Zustand, große SpRK-Empfindlichkeit aber im gekerbten Zustand ^{6) 8)}.
- (4) Ein sehr starker Einfluß der Spannung und vor allem des Spannungszustandes auf das SpRK-Verhalten. Die SpRK-Immunität von dünnen Proben, in denen der Zustand der ebenen Spannung überwiegt, bei gleichzeitig starker SpRK-Anfälligkeit dicker Proben, in denen sich ein ebener Dehnungszustand ausbilden kann, stellt ein wohlbekanntes Phänomen sowohl für hochfeste Stähle als auch für Titanlegierungen dar ^{171) 172)}. Der Spannungszustand kann auch durch die Art der Belastung variiert werden: Beim scherenenden Belastungsmodus III stellt sich kein ebener Dehnungszustand ein, und entsprechend erweist sich z.B. die Legierung Ti - 8Al - 1Mo - 1V in Kochsalzlösung unter diesen Prüfbedingungen SpRK-beständig, bei einer rißöffnenden, zügigen Belastung gemäß Modus I mit überwiegend ebenem Dehnungszustand versagt sie innerhalb weniger Minuten ¹⁷³⁾.

Diese Ergebnisse, insbesondere der starke Einfluß der Spannung auf die SpRK, verstärken den Verdacht auf wasserstoff-induzierten Dekohäsionsbruch bei Titanlegierungen. Um die Konsequenzen, die diese Hypothese für die verschiedenen, derzeit diskutierten Schadensmechanismen in sich birgt, aufzeigen zu können, muß vorab auf diese Theorien kurz eingegangen werden. Folgende Mechanismen werden erwogen:

- (1) Beck vermutet, daß das Wachsen des SpRK-Risses durch eine lokale anodische Auflösung der Rißspitze hervorgerufen wird ¹²³⁾.
- (2) Scully führt die Versprödung auf die Ausscheidung von festem Titanhydrid zurück, welches die Verformungseigenschaften negativ beeinflusst und transkristalline Spaltbrüche hervorruft ^{174) 175)} ("slow-strain-rate H embrittlement").

Bei diesem Mechanismus kommt der Keimbildung des Hydrids wesentliche Bedeutung zu. Die Keimbildungsenergie ist nämlich so hoch, daß eine Übersättigung des Gitters an interstitiell gelöstem Wasserstoff kaum vermeidbar ist ¹⁷⁵⁾. Durch plastische Verformung wird die Keimbildungsarbeit reduziert, an Gleitebenen scheidet sich deshalb bevorzugt Titanhydrid ab. Es ist ungeklärt, ob der Bruch direkt durch Spaltung der Hydridausscheidungen hervorgerufen wird, an Hydridkeimen ausgelöst wird, oder durch die behinderte Abgleitung ein transkristalliner Spaltbruch des Titans möglich wird ^{123) +)}.

+) Das spröde SpRK-Verhalten bei langsamer Beanspruchung ist nicht mit dem bekannten spröden Bruch von Titanhydridplatten in stark wasserstoffhaltigen Titanlegierungen zu verwechseln, der bei schneller Belastung beobachtet wird ¹²³⁾ (sog. "impact bzw. fast-strain-rate H embrittlement").

- (3) Weiterhin wird vermutet, daß nicht abgeschiedenes Hydrid, sondern interstitiell gelöster Wasserstoff die Versprödung hervorruft ⁶⁾. Ein detaillierter Mechanismus, wie der interstitiell gelöste Wasserstoff dabei wirkt, ist nicht bekannt.

Welche Konsequenzen ergeben sich nun aus einem wasserstoffinduzierten Dekohäsionsbruch für diese bekannten Mechanismen?

Das Rißwachstum in H_2 -Gas zeigt, daß Titanlegierungen auch ohne anodische Auflösung verspröden können. In wäßrigen Lösungen ist allerdings die Mitwirkung eines anodischen Auflösungsvorgangs für einen H-induzierten Bruchvorgang unerlässlich, da nur am aktiven, ungeschützten Metall Wasserstoff entwickelt werden kann, der in den Werkstoff eindringt. Die anodische Auflösung des Titans im Rißgrund ist also Vorbedingung für einen Wasserstoffversprödungsmechanismus in wäßrigen Lösungen.

Der Zusammenhang zwischen Dekohäsions- und Hydridmechanismus wird sofort klar, wenn man die hohe Wasserstofflöslichkeit im Rißspitzenbereich berücksichtigt. Der nach einem Dekohäsionsbruch schlagartig übersättigt vorliegende, interstitiell gelöste Wasserstoff kann nämlich im Titan wegen seiner geringen Diffusionsgeschwindigkeit nicht hinreichend schnell abtransportiert werden und muß sich deshalb zwangsläufig in Form von festem Titanhydrid abscheiden ($D_H = 2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$ für α -Titan ¹⁷⁶⁾, $D_H = 3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ für β -Titan ¹⁷⁷⁾). Diese Ausscheidung wird wegen der hohen Keimbildungsenergie bevorzugt in gestörten Gitterbereichen, wie Gleitbändern, stattfinden. Ein Dekohäsionsbruch zieht deshalb eine Hydridabscheidung nach sich und erklärt zusätzlich noch die starke Spannungsabhängigkeit des SPRK-Vorgangs.

Der wasserstoffinduzierte Dekohäsionsmechanismus der Titanlegierungen deckt sich weiterhin mit der ebenfalls diskutierten Vermutung, interstitiell gelöster Wasserstoff versprödet Titan, und versieht diese Hypothese konkret mit einem physikalischen Mechanismus.

6. Anhang

6.1 Berechnung des Rißprofils und des Rißvolumens der DCB-Probe

In einfacher Näherung kann man die DCB-Probe als zwei einseitig eingespannte Balken betrachten, die an der Rißspitze starr fixiert sind, und an deren Ende eine Last wirkt ¹⁷⁸⁾ (einseitig eingespannter Freiträger der (Riß-)Länge a , Abb. 40).

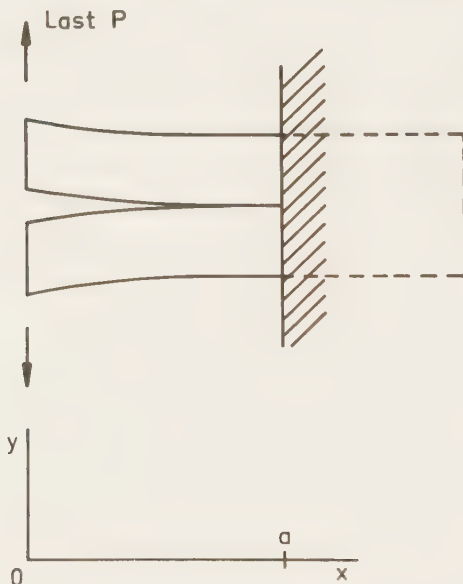


Abb. 40:

DCB-Probe, bestehend aus zwei starr fixierten Balken der (Riß-)Länge a , und, im unteren Teilbild, Lage des Koordinatensystems der Balkenauslenkung y im Abstand x vom Angriffspunkt der Last P .

Mit der Theorie der Balkenbiegung läßt sich die Biegelinie der Balken und somit die Nachgiebigkeit der DCB-Probe ermitteln. Aus der Nachgiebigkeit wiederum kann man nach dem in Kap. 3 geschilderten Verfahren die Korrekturfunktion ableiten. Gillis und Gilman verbesserten dieses einfache Modell

der starr eingespannten Balken, indem sie Scherkräfte in den Probenarmen und ein elastisches Nachgeben des Ligaments berücksichtigten¹⁷⁹⁾. Als korrigierte Gleichung der Biegelinie geben sich an:

$$(27) \quad y = \frac{2P}{E_b h^3} (2a^3 - 3a^2 x + x^3) + k \cdot \frac{P}{2Gb h} (a-x) + \Theta(a-x),$$

wobei y die Auslenkung des belasteten Balkens im Abstand x ist (vgl. Abb. 40), k und Θ stellen Konstante dar.

Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung (27) erfaßt die Aufbiegung der Probenarme, wie man sie nach der Theorie der Balkenbiegung ermittelt, der zweite Term die Armabscherung, und der dritte Term die Scharnierwirkung des Ligaments. Die beiden konstanten Werte k und Θ kann man durch einen Koeffizientenvergleich von Gleichung (27) mit den Ergebnissen von Wiederhorn et al.¹⁵⁰⁾ bestimmen, und man erhält:

$$(28) \quad k = 3 \alpha ; \quad \Theta = \frac{12a}{E_b h^2} \cdot c$$

wobei wiederum $\alpha \approx 0,9$ ist, und $c \approx 0,66$.

Die Gleichung der Biegelinie ist dann:

$$(29) \quad y = \frac{2P}{E_b} \cdot \frac{a^3}{h^3} \left[\left(2 - 3\frac{x}{a} + \frac{x^3}{a^3} \right) + \frac{h}{a} \left(1 - \frac{x}{a} \right) \left(\frac{1,35}{G} \frac{E}{h} \cdot \frac{h}{a} + 3,95 \right) \right]$$

Man kann die Gültigkeit dieser Gleichung überprüfen, indem man die Armbiegung y_0 für $x = 0$ berechnet, also an den Angriffspunkten der Last. Man erhält daraus die Probennachgiebigkeit gemäß

$$(30) \quad N = \frac{2y_0}{P} = \frac{8a^3}{E_b h^3} + \frac{5,4}{Gb h} + \frac{15,8}{E_b h^2} a^2$$

Die so errechneten Nachgiebigkeitswerte können anhand Tab. 7 mit den in der vorliegenden Arbeit gemessenen Werten verglichen werden. Die Übereinstimmung der Werte ist für kleine

und mittlere Rißtiefen gut, für große Rißtiefen treten deutliche Abweichungen auf, die durch den zunehmenden Einfluß des Ligaments auf das elastische Verhalten der Probe hervorgerufen werden und in Kap. 3.2 hinlänglich behandelt sind. Nimmt man an, daß sich die Durchbiegungscharakteristik der Probenarme zwischen der neutralen Faser und der zugbeanspruchten Oberfläche des Balkens nicht wesentlich ändert, kann die Biegelinie als Gleichung des Rißprofils herangezogen werden. Das Volumen V_R des Risses erhält man durch Integration von Gleichung (29) gemäß

$$(31) \quad V_R = 2b_n \int_{x_0}^a y(x) dx.$$

Es wird also vom Ort x_0 hinter der Rißspitze bis zum Rißgrund, der sich bei a befindet, integriert. Man erhält als Ergebnis:

$$(32) \quad V_R = \frac{4Pb_n a^4}{Eb h^3} \left[0,75 + 0,5 \frac{h}{a} \left(1,35 \frac{Eh}{Ga} + 3,95 \right) \right] \\ - \frac{4Pb_n a^3 x_0}{Eb h^3} \left[2 - 1,5 \frac{x_0}{a} + 0,25 \frac{x_0^3}{a^3} + \frac{h}{a} \left(1 - 0,5 \frac{x_0}{a} \right) \cdot \right. \\ \left. \left(1,35 \frac{Eh}{Ga} + 3,95 \right) \right]$$

Tabelle 7:

Vergleich der nach Gl. (30) errechneten Nachgiebigkeitswerte mit den experimentellen Ergebnissen.

Rißtiefe a in mm	14,5	40,6	58,0
relative Rißtiefe a/h	0,5	1,4	2,0
gemessene Nachgiebigkeit in $\mu m/kN$	5,2	30,0	298
errechnete Nachgiebigkeit in $\mu m/kN$	4,8	29,5	63,3

Für $b=12,7$ mm, $b_n=10,7$ mm, $K_I=20$ MN/m^{3/2} und einer Rißtiefe von 20,3 mm ermittelt man als gesamtes Rißvolumen (d.h. für $x_o=0$): $V_R \approx 7$ mm³. Als Volumen innerhalb der ersten 6 mm hinter der Spitze des belasteten, aufklaffenden Risses ($x_o=(20,3-6)$ mm = 14,3 mm) erhält man etwa 0,6 mm³. Dividiert man diese Volumina durch die geometrische Oberfläche F_G des Risses, so ermittelt man eine mittlere Bedeckungshöhe der Elektrolytlösung auf den Rißflanken von 16 µm, bzw. von 4,5 µm für den rißspitzennahen Bereich. Bei der doppelten Rißtiefe von $a=40,6$ mm steigt das gesamte Rißvolumen auf 27,5 mm³ an, das Rißvolumen im Bereich der Rißspitze ändert sich aber nur unwesentlich. Man muß also aufgrund dieser Abschätzung im Bereich der Rißspitze eine Dicke des Elektrolytfilms von weniger als 5 µm annehmen.

An Dreipunkt-Biegeproben aus hochfestem Stahl ist der Verlauf des Rißprofils optisch vermessen ¹⁸⁰⁾. Für die Rißaufweitung gilt:

$$(33) \quad y = \frac{(1-\nu^2) K_I^2}{2E \sigma_o} \left(\frac{a-x}{r_{p1}} + 1 \right)^{0,75}$$

Nimmt man an, daß in unmittelbarer Nachbarschaft der Rißspitze das Rißprofil bei DCB-Proben denselben Verlauf aufweist wie bei Dreipunkt-Biegeproben, kann man Gl. (33) ebenfalls zur Errechnung des Rißvolumens heranziehen. Einsetzen von Gl. (33) in Gl. (31) ergibt:

$$(34) \quad V_R = \frac{2b_n(1-\nu^2) K_I^4}{21\pi E \sigma_o^3} \left[\left(\frac{6\pi \sigma_o^2(a-x_o)}{K_I^2} + 1 \right)^{1,75} - 1 \right]$$

Für Stahl der Festigkeit 50 HRC ($\sigma_o = 1500$ MN/m^{3/2}) ermittelt man bei einer mittleren Belastung ($K_I = 20$ MN/m^{3/2}) für den unmittelbar an den Riß anschließenden Bereich ($a-x_o = 1$ mm) ein Volumen von etwa 0,25 mm³, entsprechend einer Filmdicke von 12 µm. Die bei dieser Belastung auftretende Rißspitzen-

Öffnung wurde bereits im Kap. 2.1.3 angegeben und liegt bei 1,3 μm .

Alle Abschätzungen ergeben also, daß der Rißspalt in DCB-Proben aus hochfestem Stahl außerordentlich eng ist und nur wenige Mikrometer weit aufklafft. Entsprechend dünn sind die Filmdicken der Elektrolytlösung auf den Rißflanken. Direkt an der Rißspitze ermittelt man einen Wert, der deutlich unterhalb 1 μm liegt, wobei die Bruchflächenrauigkeit noch nicht berücksichtigt ist.

6.2 Untersuchungen zum Ohm'schen Potentialabfall in engen Rissen und Kerben

Parallel zu den SpRK-Experimenten am hochfesten Stahl wurden Untersuchungen zum Ohm'schen Potentialabfall in engen Rissen und Kerben durchgeführt ⁺⁾ . Dazu wurde ein Meßverfahren entwickelt, dessen Ergebnisse erfolgversprechend sind, die aber in der hier vorliegenden Arbeit nur mehr zum Teil berücksichtigt werden konnten. Die SpRK-Versuchstechnik wurde folgend modifiziert:

Die DCB-Probe wird in der Rißausbreitungsebene mit einer Bohrung vom Durchmesser 1-2 mm versehen, durch die ein feiner Platindraht geführt wird, der von der Probe elektrisch isoliert ist. Die Seitenflächen der DCB-Probe sind abgedichtet, so daß die Elektrolytlösung nur von der Stirnseite her in den Riß eindringen kann. Vor dem Riß ist eine weitere Platinelektrode angebracht (Abb. 41). Wird bei dieser experimentellen Anordnung mit der Probe ein SpRK-Experiment durchgeführt, so wird der wachsende Riß durch die vorhandene Bohrung arretiert. Der Ohm'sche Widerstand im Riß kann dann mit Hilfe

⁺⁾ Für die im Rahmen von Studienarbeiten durchgeführten Messungen sei den Herren C. Fiebiger und H. Kirchhöfer gedankt.

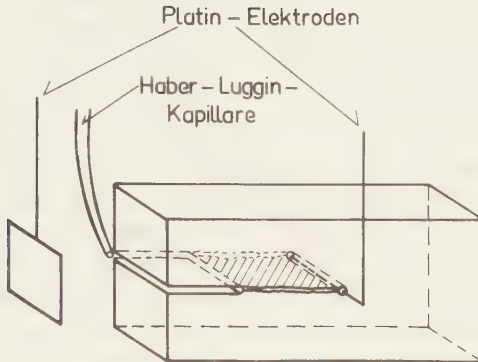


Abb. 41:

Meßanordnung zur Bestimmung des Ohm'schen Potentialabfalls im Riß der DCB-Probe (schematisch). Die seitlichen Abdichtungen der Probe sind der Übersicht halber nicht eingezeichnet.

der beiden Platinelektroden mit üblichen Leitfähigkeitsmeßmethoden ermittelt werden.

Zwei Verfahren werden häufig angewandt:

- (1) Die Wechselstrommeßmethode: An die eintauchenden Elektroden wird ein hochfrequenter Wechselstrom gelegt (≥ 1 kHz) und die Spannung zwischen den Elektroden gemessen. Im Stromkreis vorhandene kapazitive Widerstände, wie z.B. die elektrische Doppelschichtkapazität an der Phasengrenze Elektrode-Elektrolytlösung, gehen bei diesem Verfahren nicht verfälschend in die Meßergebnisse ein. Näheres hierzu siehe z.B. ¹⁸¹⁾.
- (2) Die instationäre Einschaltmethode: Das Potential einer Elektrode reagiert auf das sprunghafte Ein- oder Ausschalten eines elektrischen Stromes zeitlich verzögert.

Der zwischen Elektrode und Haber-Luggin-Kapillare abfallende Ohm'sche Anteil besitzt aber eine außerordentlich kurze Einstellzeit in der Größenordnung von Mikrosekunden (siehe z.B. ¹⁸²⁾ und die dort zitierte Sekundärliteratur). Prägt man einer Elektrode einen stufenförmigen Stromimpuls auf und macht den Potential-Zeit-Verlauf auf einem Oszillografen sichtbar, so kann man den Ohm'schen Anteil auf dem Schirm als Potential-sprung ablesen. Ist die Haber-Luggin-Kapillare vor dem Riß angebracht, die Elektrode aber an der Rißspitze, so umfaßt dieser Potentialsprung den Ohm'schen Potentialabfall im Riß (vgl. Abb. 41).

Ehe die eigentlich interessierenden Untersuchungen an der SpRK-Probe durchgeführt werden konnten, mußten vorab unter einfacheren Bedingungen Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt werden, um zu gewährleisten, daß das benutzte Verfahren sinnvolle, mit Literaturdaten übereinstimmende Werte liefert. Ausgehend von Leitfähigkeitsbestimmungen mit Hilfe von zwei in die Versuchslösung eintauchenden Platinblechen wurden die experimentellen Bedingungen immer mehr den bei der SpRK vorliegenden Verhältnissen angepaßt. In einem weiteren Schritt wurde also eines der beiden Platinbleche durch einen Draht ersetzt, anschließend dieser Platindraht unter sonst gleichen Bedingungen in den Sägeschlitz eines Kunststoffklötzchens eingesetzt.

Mit dem Wechselstrommeßverfahren konnten keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden. Verändert man die Geometrie der Elektroden, so ermittelt man scheinbar andere Leitfähigkeitswerte der Lösung. Vermutlich handelt es sich um einen Effekt der Elektrodenfläche. Die benutzten Platinbleche und -drähte waren nämlich entgegen üblicher Praxis nicht platiniiert. Platinierte Platinproben haben aber eine wesentlich größere wahre Oberfläche. Bei konstanter Austauschstromdichte können

diesen Elektroden wesentlich höhere Ströme aufgeprägt werden, ohne sie massiv zu polarisieren.

Mit der instationären Einschaltmethode wurden Werte gemessen, die gut mit den Literaturangaben übereinstimmen. Die Messung des Ohm'schen Widerstandes der Elektrolytlösung im Sägespalt des Kunststoffklötzchens ergab zweierlei:

- (1) Es ist wichtig, die Seitenflächen der Probe sehr gut abzudecken, da sonst der Stromfluß zwischen den Platinelektroden hauptsächlich außerhalb des Risses vonstatten geht, wodurch zu geringe Ohm'sche Widerstände im Riß vorgetäuscht werden.
- (2) Der zu erwartende Widerstand im Riß ist so groß, daß der elektrische Strom bei einer metallischen Probe überwiegend über das Eisen fließen wird und nicht durch den Riß. Der "Streustrom" überbrückt also den hochohmigen Riß. Es ist deshalb sinnlos, den Ohm'schen Potentialabfall in derartig engen Rißspalten an metallischen Proben bestimmen zu wollen.

Statt dessen wurden DCB-Proben aus elektrisch isolierendem Plexiglas gefertigt. Man muß dann natürlich den Potentialabfall im Ermüdungsriß statt im SpRK-Riß bestimmen. Diese Untersuchungen können im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit aber leider nicht mehr berücksichtigt werden.

7. Literaturverzeichnis

- 1) Kaesche, H.: Die Korrosion der Metalle. 2. Auflage. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1979.
- 2) Proc. Conf. Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, Unieux-Firminy, France, 1973 (Staehle, R.W.; Hochmann, J.; McCright, R.D.; Slater, J.E., editors) NACE, Houston, 1977.
- 3) Whiteman, M.B.; Troiano, A.R.: Corr. NACE 21 (1965) 53
- 4) Speidel, M.O.: Hydrogen Embrittlement of Aluminum Alloys, in: Hydrogen Damage (Beacham, C.D., editor) ASM, Metals Park, 1979, S. 329.
- 5) Gest, R.J.; Troiano, A.R.: Corr. NACE 30 (1974) 274
- 6) Wanhill, R.H.J.: British Corr. J. 10 (1975) 69
- 7) Johnson, H.H.; Willner, A.M.: Appl. Materials Res. 4 (1965) 34
- 8) Johnson, H.H.: Environmental Cracking in High-Strength Materials, in: Fracture. An Advanced Treatise (Liebowitz, H., editor) Vol. III. Academic Press, New York, London, 1971, S. 679.
- 9) Smith, J.A.; Peterson, M.H.; Brown, B.F.: Corr. NACE 26 (1970) 539
- 10) Brown, B.F.; Fuji, C.T.; Dahlberg, E.P.: J. electrochem. Soc. 122 (1969) 218
- 11) Sandoz, G.; Fuji, C.T.; Brown, B.F.: Corr. Sci. 10 (1970) 839
- 12) Ateya, B.G.; Pickering, H.W.: J. electrochem. Soc. 122 (1975) 1018
- 13) Ateya, B.G.; Pickering, H.W.: Electrochemical Processes within Cavities and their Relation to Pitting and Cracking, in: Proc. Conf. Effect of Hydrogen on the Materials Properties and Selection and Structural Design, Seven Springs, 1973 (Bernstein, J.M.; Thompson, A.W., editors) ASM, Metals Park, 1974, S. 207.
- 14) Pickering, H.W.; Frankenthal, R.P.: J. electrochem. Soc. 119 (1972) 129

- 15) Beck, T.R.: Corr. NACE 30 (1974) 408
- 16) Sedriks, A.J.; Green, J.A.S.; Novak, D.L.: Corr. NACE 27 (1971) 198
- 17) Engell, H.-J.; Speidel, M.O.: Werkstoffe u. Korrosion 20 (1969) 281
- 18) Shiveley, J.H.; Hehemann, R.F.; Troiano, A.R.: Corr. NACE 23 (1967) 215
- 19) Barth, C.F.; Troiano, A.R.: Corr. NACE 28 (1972) 259
- 20) Barth, C.F.; Steigerwald, E.A.; Troiano, A.R.: Corr. NACE 25 (1969) 353
- 21) Chaplya, O.N.; Vasilenko, I.I.: Fiz.-Khim. Mek. Mat. 9 (1973) 59
- 22) Brown, B.F.: Corr. NACE 26 (1970) 249
- 23) Brauns, E.; Ternes, H.: Werkstoffe u. Korrosion 19 (1968) 1
- 24) Oriani, R.A.: Hydrogen in Metals, in: Proc. Conf. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Columbus, 1967 (Staehle, R.W.; Forty, A.J.; van Rooyen, D., editors) NACE, Houston, 1969, S.32.
- 25) Hirth, J.P.; Johnson, H.H.: Corr. NACE 32 (1976) 1
- 26) Johnson, H.H., in 13) S. 35
- 27) König, H.J.; Lange, H.W.: Arch. Eisenhüttenwesen 46 (1975) 669
- 28) Riecke, E.: Arch. Eisenhüttenwesen 44 (1973) 647
- 29) Newman, J.F.; Shreir, L.L.: J. Iron and Steel Inst. 207 (1969) 1369
- 30) Geller, W.; Sun, T.: Arch. Eisenhüttenwesen 21 (1950) 437
- 31) Gerberich, W.W.; Hartbower, C.E., in 24) S. 420.
- 32) Dresler, W.; Fröhberg, M.G.; Feller, H.G.: Z.f.Metallkunde 63 (1972) 94
- 33) Domke, W.: Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung. 4. Auflage. Girardet, Essen, 1971.
- 34) Laurent, J.P.; Lapasset, G.; Aucouturier, M.; Lacombe, P., in 13), S. 559.
- 35) Pöpperling, R.; Schwenk, W.: Werkstoffe u. Korrosion 30 (1979) 603

- 36) Oriani, R.A.: Ber. Bunsenges. phys. Chem. 76 (1972) 848
- 37) Tetelman, A.S., in 13), S. 17.
- 38) Tetelman, A.S., in 24), S. 446.
- 39) Kumnick, A.J.; Johnson, H.H.: Met. Trans. 5 (1974) 1199
- 40) Hill, M.L.; Johnson, E.W.: Trans. AIME 215 (1959) 717
- 41) Choi, J. Y.: Met. Trans. 1 (1970) 911
- 42) Raczynski, W.; Talbot-Besnard, S.: C.R. hebdom. Séances Acad. Sci., Sér. C, Sci. chim. 269 (1969) 1498
- 43) Tien, J.K.: Diffusion and the Dislocation Sweeping Mechanism for Hydrogen Transport, in: Proc. Conf. Effect of Hydrogen on Behavior of Materials, Jackson Lake Lodge, 1975 (Thompson, A.W.; Bernstein, I.M., editors) The Metallurgical Soc. of AIME, New York, 1976, S. 309.
- 44) Smallman, R.E.: Modern Physical Metallurgy. 2. Auflage. Butterworths, London, 1963.
- 45) Bernstein, I.M.: J. Mat. Sci. Eng. 6 (1970) 1
- 46) Shved, M.M.; Yaremchenko, N.Ya.: Fiz.-Khim. Mek. Mat. 9 (1973) 351
- 47) Louthan, M.R.; Caskey, G.R.; Donovan, J.A.; Rawl, D.E.: J. Mat. Sci. Eng. 10 (1972) 357
- 48) Seabrook, J.B.; Grant, N.J.; Carney, D.: Trans. AIME 188 (1950) 1317
- 49) Beacham, C.D.: Met. Trans. 3 (1972) 437
- 50) Rogers, H.C.: Acta Met. 4 (1956) 114
- 51) Bastien, P.; Azou, P.: Effect of Hydrogen on the Deformation and Fracture of Iron and Steel in Simple Tension, in 4) S. 76.
- 52) Grant, N.J.; Lundsford, L.J.: Iron Age 175 (1955) Juni (Heft 1) S. 92
- 53) Darken, L.J.: J. Iron Steel Inst. 208 (1970) 1
- 54) Bernstein, I.M.: Scripta Met. 8 (1974) 343
- 55) Johnson, H.H., in 24) S. 439
- 56) Hofmann, W.; Rauls, W.: Arch. Eisenhüttenwesen 32 (1961) 169
- 57) Gilman, J.J., zitiert in 54)
- 58) Heady, R.B.: Corr. NACE 34 (1978) 303

- 59) Tien, J.K.; Thompson, A.W.; Bernstein, I.M.; Richards, R.J.: Met. Trans. A 7A (1976) 821
- 60) Tien, J.K.; Richards, R.J.; Buck, O.; Marcus, H.L.: Scripta Met. 9 (1975) 1097
- 61) Gräfen, H.: Z. f. Werkstofftech. 9 (1978) 391
- 62) Günther, T.; Gräfen, H.: Z. Werkstofftech. 10 (1979) 373
- 63) Franz, J.; Vibrans, G.: Werkstoffe u. Korrosion 27 (1976) 237
- 64) Chandler, W.: Mater. Sci. Eng. 8 (1971) 90
- 65) Wiester, H.-J.; Dahl, W.; Hengstenberg, H.: Arch. Eisenhüttenwesen 34 (1963) 915
- 66) Naumann, F.K.; Carius, W.: Arch. Eisenhüttenwesen 30 (1959) 361
- 67) Dahl, W.; Stoffels, H.; Hengstenberg, H.; Düren, C.: Stahl und Eisen 87 (1967) 125
- 68) Brown, B.F.: Mat. Res. Stand. 66 (1966) 129
- 69) Leckie, H.P.; Loginow, A.W.: Corr. NACE 24 (1968) 291
- 70) Parkins, R.N.: British Corr. J. 7 (1972) 24
- 71) Macherauch, E.: Bruchmechanik, in: Grundlagen des Festigkeits- u. Bruchverhaltens (Dahl, W. Hrsg.) Stahleisen, Düsseldorf, 1974, 143.
- 72) Macherauch, E.: Z. f. Werkstofftech. 5 (1974) 341
- 73) Spähn, H.; Lenz, H.W.: Z. f. Werkstofftech. 4 (1974) 1
- 74) Broek, D.: Elementary Engineering Fracture Mechanics. Noordhoff International Publishing, Leyden, 1974.
- 75) Rice, J.R.: Discussion of Elastic-Plastic Fields Near Cracks and Notches, in 25) S. 23.
- 76) Rice, J.R., in 2) S. 11.
- 77) Stüwe, H.P.: Einführung in die Werkstoffkunde. B.I.-Wissenschaftsverlag, Mannheim, 1969.
- 78) Macherauch, E.: Grundprinzipien der Bruchmechanik, in: Gefüge u. Bruch. Materialkundlich-Techn. Reihe, Bd. 3, Borntraeger, Berlin-Stuttgart, 1977, S. 3.
- 79) van Leeuwen, H.P.: Corr. NACE 32 (1976) 34
- 80) Austen, I.M.; Brook, R.; West, I.M.: Int. J. Fracture 12 (1976) 253

- 81) Creager, M.; Paris, P.C.: Int. J. Fracture 3 (1967) 247
- 82) Jonas, O.: Corr. NACE 29 (1973) 299
- 83) Carter, C.S.: Met. Trans. 3 (1972) 584
- 84) Charbonnier, J.-C.; Marandet, B.; Sanz, G.: Circulaire d'Informations Techniques 31 (1974) 1969
- 85) Priest, A.H.; McIntyre, P.: Factors Influencing Threshold Stress Intensity Values and Crack Propagation Rates during Stress Corrosion Cracking Tests of High Strength Steels. B.I.S.R.A. Open Report MG/59/71, London, 1971.
- 86) Dull, D.L.; Raymond, L.: Met Trans. 3 (1972) 2943
- 87) Speidel, M.O.: Branching of Subcritical Cracks in Metals, in: Proc. Conf. Hydrogene dans les métaux, Paris, 1972. Editions Science et Industrie, Paris, 1973, S. 358.
- 88) Carter, C.S.: Eng. Fract. Mech. 3 (1971) 1
- 89) Marichev, V.A.: Fiz.-Khim. Mek. Mat. 11 (1975) 14
- 90) Brown, B.F.: Stress Corrosion Cracking of High Strength Steels, in: Proc. Conf. The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys, Ericeira, 1971 (Scully, J.C., editor). NATO Scientific Affairs Division, Brussels, 1971, S. 186.
- 91) Sidorenko, V.M.; Kachmar, B.F.; Borisova, N.S.: Fiz.-Khim. Mek. Mat. 9 (1973) 500
- 92) Oriani, R.A.: Trans. AIME 236 (1966) 1368
- 93) Blundy, R.F.; Royce, R.; Poole, P.; Shreir, L.L., in 2), S. 636.
- 94) Phalen, D.I.; Vaughan, D.A.: Corr. NACE 24 (1968) 243
- 95) Li, J.C.M.; Oriani, R.A.; Darken, L.S.: Z. f. phys. Chem. Neue Folge 49 (1966) 271
- 96) Lehmann, Th.: Elemente der Mechanik II, Elastomechanik. Vieweg, Braunschweig, 1975.
- 97) van Leeuwen, H.P.: Materialprüfung 16 (1974) 263
- 98) Liu, H.W.: Trans. ASME, J. Basic Eng. 92 (1970) 633
- 99) Johnson, H.H., in 13), S. 35.
- 100) Oriani, R.A.; Josephic, P.H.: Acta Met. 22 (1974) 1065

- 101) Gerberich, W.W.; Garry, J.; Lessar, J.F., in 43), S. 70.
- 102) Zapffe, C.A.; Sims, C.E.: Trans. AIME 145 (1941) 225
- 103) de Kazinczy, F.: J. Iron Steel Inst. 177 (1954) 85
- 104) Frohberg, R.P.; Barnett, W.J.; Troiano, A.R.: Trans. ASM 47 (1955) 892
- 105) Troiano, A.R.: Trans. ASM 52 (1960) 54
- 106) Oriani, R.A.; Josephic, P.H.: Scripta Met. 6 (1972) 681
- 107) Oriani, R.A. in 2) S. 351.
- 108) Kolachev, B.A.; Konstantinov, K.M.; Bukhanova, A.A.: Physics Metals and Metall. 26 (1968) 198
- 109) Nelson, H.G.; Williams, D.P., in 2), S. 390.
- 110) Hancock, G.G.; Johnson, H.H.: Trans. AIME 236 (1966) 513
- 111) Petch, N.J.: Phil. Mag. 1 (1956) 331
- 112) Trapnell, B.M.W.: Chemisorption. Butterworths Scientific Publication, London, 1955.
- 113) Heady, R.B.: Corr. NACE 33 (1977) 441
- 114) van Leeuwen, H.P.: Eng. Fract. Mech. 6 (1974) 141
- 115) van Leeuwen, H.P.: Corr. NACE 29 (1973) 197
- 116) van Leeuwen, H.P.: Corr. NACE 31 (1975) 42
- 117) Troiano, A.R., in 13), S. 3.
- 118) Kochendörfer, A.: Z. f. Metallkunde 62 (1971) 1, 71, 173, 255
- 119) Berns, H.: Z. f. Werkstofftech. 9 (1978) 189
- 120) Bernstein, I.M.: Met. Trans. 1 (1970) 3143
- 121) Kaesche, H.: Z. f. Metallkunde 67 (1975) 439
- 122) Speidel, M.O.: Corr. NACE 33 (1977) 199
- 123) Blackburn, M.J.; Feeney, J.A.; Beck, T.R.: Stress Corrosion Cracking of Titanium Alloys, in: Advances in Corrosion Science and Technology, Vol. 3 (Fontana, M.G.; Staehle, R.W., editors). Plenum Press, New York, London, 1973, S. 67.
- 124) Speidel, M.O.: Stress Corrosion Cracking of High Strength Aluminum Alloys, in: Advances in Corrosion Science and Technology, Vol. 2 (Fontana, M.G.; Staehle, R.W., editors). Plenum Press, New York, London, 1972, S. 115.

- 125) Lefakis, H.; Rostoker, W.: Corr. NACE 33 (1977) 178
- 126) Cox, B.; Wood, J.C., in: Proc. Conf. Mechanisms of Environment Sensitive Cracking of Materials, Surrey, 1977 (Swann, P.R.; Ford, F.P.; Westwood, A.R.C., editors) The Metals Soc., London, 1977, S. 520.
- 127) Wiederhorn, S.M.: J. Am. Ceram. Soc. 50 (1967) 407
- 128) Wiederhorn, S.M.: Int. J. Fract. Mech. 4 (1968) 171
- 129) Ripling, E.J.; Bersch, C.; Mostovoy, S.: Environmental Cracking in Epoxy Adhesives, in: Proc. Conf. Corrosion Fatigue: Chemistry, Mechanics and Microstructure, Connecticut, 1971 (Devereux, O.F.; McEvily, A.J.; Staehle, R.W., editors) NACE, Houston, 1972, S. 702.
- 130) Carter, C.S.: Corr. NACE 27 (1971) 471
- 131) Evans, A.G.: J. Mat. Sci. 7 (1972) 1137
- 132) Beck, T.R., in 24), S. 605.
- 133) Steigerwald, E.A.; Benjamin, W.D.: 3rd Quarter Progr. Rep., Cont. No AF 33 (615-3651, AFML (1967)
- 134) Carter, C.S.: Met. Trans. A 1 (1970) 1551
- 135) Peterson, M.H.; Brown, B.F.; Newbegin, R.L.; Groover, R.E.: Corr. NACE 23 (1967) 142
- 136) Chaskelis, H.H.; Cullen, W.H.; Krafft, J.M., in: Fracture Toughness and Slow Stable Cracking, ASTM special technical publication 559, Philadelphia, 1974, S. 31.
- 137) Landes, J.D.: Dissertation, Lehigh Univ. (1971).
- 138) McGuinn, K.; Griffiths, J.R.: British Corr. J. 12 (1977) 152
- 139) Greulich, E.: Arch. Eisenhüttenwesen 33 (1962) 185
- 140) Hellwig, G.: Z. f. Werkstofftechnik 5 (1974) 29
- 141) Förster, F.: Z. f. Metallkunde 29 (1937) 109
- 142) Berggreen, J.: Werkstoffe u. Korrosion 21 (1970) 640
- 143) Stellwag, B.: Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg 1975.
- 144) Mostovoy, S.; Crosley, P.B.; Ripling, E.J.: J. Mat. 2 (1967) 661
- 145) Proposed Method of Test for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials, in Book of ASTM-Standards, Part 31, ASTM, Philadelphia, 1969, S. 1099

- 146) Blumenauer, H.; Pusch, G.: Bruchmechanik. Grundlagen, Prüfmethode, Anwendungsgebiete. Dt. Verl. f. Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973.
- 147) Ottens, H.H.; Lof, C.J.: Eng. Fract. Mech. 6 (1974) 573
- 148) Srawley, J.E.; Gross, B.: Mat. Res. Stand. 7 (1967) 155
- 149) Gross, B.; Srawley, J.E.: Stress-Intensity Factors by Boundary Collocation for Single-Edge-Notch Specimens Subject to Splitting Forces. NASA Technical Note D-3295, Washington, 1966.
- 150) Wiederhorn, S.M.; Shor, A.M.; Moses, R.L.: J. Appl. Phys. 39 (1968) 1569
- 151) Speidel, M.O.: Z. f. Werkstofftechnik 7 (1976) 364
- 152) Schmitt-Thomas, Kh.G., in: Proc. Conf. Schallemission. Anwendung bei der Untersuchung, Prüfung und Überwachung metallischer Werkstoffe, München, 1974, S. 1.
- 153) Okada, H.; Yukawa, K.-I.; Tamura, H.: Corr. NACE 32 (1976) 201
- 154) Morris, W.L.: Met. Trans. A 8A (1977) 589
- 155) Morris, W.L.; Buck, O.: Met. Trans. A 8A (1977) 597
- 156) Morris, W.L.: Met. Trans. A 8A (1977) 1079
- 157) Morris, W.L.: Met. Trans. A 8A (1977) 1087
- 158) Benjamin, W.D.; Steigerwald, E.A.: Trans. ASM 60 (1967) 547
- 159) Paatsch, W.: Metalloberfläche 32 (1978) 546
- 160) Simon, H.: Metalloberfläche 33 (1979) 340
- 161) Deimling, H.J.: Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1979.
- 162) Deimling, H.J.; Stellwag, B.; Kaesche, H.: Z. f. Werkstofftechnik, demnächst.
- 163) McCright, R.D., in 2) S. 306.
- 164) Tetelman, A.S.; McEvily, A.J.: Bruchverhalten technischer Werkstoffe. Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1971.
- 165) Lorenz, W.J.; Fischer, H.: Electrochimica Acta 11 (1966) 1597

- 166) Lorenz, W.J.; Yamaoka, H.; Fischer, H.: Ber. Bunsenges. phys. Chem. 67 (1963) 932
- 167) Gruhl, W.: Aluminium 54 (1978) 323
- 168) Gruhl, W.; Brungs, D.: Metall 23 (1969) 1020
- 169) Zwicker, U.: Z. f. Werkstofftechnik 5 (1974) 233
- 170) Williams, D.P.; Nelson, H.G.: Met. Trans. 3 (1972) 2107
- 171) St. John, C.; Gerberich, W.W.: Met. Trans. 4 (1973) 589
- 172) Scully, J.C., in 90) S. 127.
- 173) Green, J.A.S.; Hayden, H.W.; Montague, W.G., in 43) S. 200.
- 174) Powell, D.T.; Scully, J.C.: Corr. NACE 24 (1968) 151
- 175) Scully, J.C.; Powell, D.T.: Corr. Sci. 10 (1970) 719
- 176) Korn, G.; Zamir, D.: J. Phys. Chem. Solids 31 (1970) 489
- 177) Kolachev, B.A.: Hydrogen Embrittlement of Nonferrous Metals, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1968.
- 178) Gilman, J.J.: J. Appl. Phys. 31 (1960) 2208
- 179) Gillis, P.P.; Gilman, J.J.: J. Appl. Phys. 35 (1964) 647
- 180) Schmidtman, E.; Ruf, P.: Arch. Eisenhüttenwesen 47 (1976) 95
- 181) Moore, W.J.; Hummel, D.O.: Physikalische Chemie. 2.te Auflage. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1976.
- 182) Vetter, K.J.: Elektrochemische Kinetik. Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1961.
- 183) Arnould-Laurent, R.; Jouve, G.; Fidelle, J.P., in 126) S. 531.
- 184) Magnani, N.J., in 43) S. 189.
- 185) Paes de Oliveira, C.; Aucouturier, M.; Lacombe, P.: Corr. NACE 36 (1980) 53
- 186) Bockris, J.O.M.; Beck, W.; Genshaw, M.A.; Subramanyan, P.K.; Williams, F.S.: Acta Met. 19 (1971) 1209

Herrn Professor Dr. H. Kaesche danke ich für die Übertragung und Betreuung der vorliegenden Arbeit.

Ebenso bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des Lehrstuhls, die mir bei der Durchführung der Arbeit hilfreich zur Seite standen.

Lebenslauf Bernhard Stellwag

- 1948 geboren am 16. November in Nürnberg als Sohn des Maschinenbauingenieurs Johann Stellwag und seiner Ehefrau Esther, geb. Kühnlein
- 1955 Einschulung
- 1959 nach der vierten Klasse Grundschule Übertritt in das Martin-Behaim-Gymnasium in Nürnberg
- 1968 dort Abitur
- 1968 Beginn des Studiums der Physik an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
- 1971 Diplom-Vorprüfung
- 1975 Heirat am 25. April; Ehefrau Angelika, geb. Käsmann, Lehrerin
- 1975 Ablegung der Diplom-Hauptprüfung für Physik im Mai
- 1975 Beginn der Promotion am Institut für Werkstoffwissenschaften der Universität Erlangen-Nürnberg im August
- 1978 ab Juni Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten

Copy-Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131 - 26197